



MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2013/2014

Processo de Fenton Homogéneo para Tratamento de Efluentes Vinícolas – Piloto Industrial

Elson All-Hakine Nomane Rodrigues

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE – RAMO DE GESTÃO

Orientador académico: Adrián M. T. Silva
(Investigador Principal na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)
Coorientador académico: M. Fernando R. Pereira
(Professor Associado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador na empresa: Sérgio Castro Silva
(Founder & Executive Manager da Adventech – Advanced Environmental Technologies)

outubro de 2014

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Rua Dr. Roberto Frias
4200-465 PORTO
Portugal

Tel. +351-22-508 1400
Fax +351-22-508 1440
Correio eletrónico: feup@fe.up.pt
Endereço eletrónico: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2013/14 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2014*.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Agradecimentos

Ao Eng. Sérgio Silva, a disponibilidade, o incentivo, a motivação durante a realização desta tese. Agradeço também a disponibilidade na instalação do piloto industrial, essencial para a realização do trabalho prático.

Ao Doutor Adrián Silva, toda a disponibilidade e orientação à realização deste trabalho.

Ao Eng. Nuno Silva, toda a sua disponibilidade, constante incentivo, orientação, dedicação e ajuda no planeamento da execução do trabalho, sendo parte fundamental para a minha aprendizagem.

Ao Eng. Paulo Nunes, toda a sua disponibilidade por ter proporcionado as condições para a montagem do piloto industrial.

Ao Professor Fernando Pereira, diretor do curso de MIEA, a compreensão pois só assim foi possível a realização desta tese.

Aos meus pais e irmã, pela constante motivação e por todo o amor e compreensão demonstrado ao longo da minha vida, porque sem eles nada disto seria possível.

À minha namorada, Mariana, por todo o apoio e motivação na elaboração deste trabalho mas principalmente por ser uma parte fundamental na minha vida.

Aos meus amigos, eles sabem quem são, pois foram e irão continuar a ser importantes para mim ao longo da minha vida.

Resumo

O objetivo da presente dissertação foi o estudo do efeito de diferentes fatores que têm influência na oxidação de efluentes vinícolas através do Processo de Fenton Homogêneo.

Esta tese foi elaborada de forma a avaliar o potencial deste processo, a uma escala piloto, como pré-tratamento do efluente de modo a complementar uma Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) subdimensionada, ou como alternativa suportar o dimensionamento de uma ETARI para tratamento de efluentes com elevados picos de caudal sazonal, estando sobredimensionada exclusivamente para esse efeito.

Efetou-se um estudo da degradação do efluente usando peróxido de hidrogénio e sulfato férrico como catalisador no Processo de Fenton, o qual permitiu uma boa separação de lamas no tanque reator do piloto industrial.

Foram estudadas várias variáveis, entre as quais o pH, a quantidade de catalisador e a concentração de peróxido de hidrogénio.

Verificou-se que estas variáveis têm influência na eficiência da degradação da matéria orgânica através análise da carência química de oxigénio (CQO), tendo-se obtido concentrações de CQO na ordem dos 700 mg O₂/L para o efluente tratado, valor este abaixo do valor limite de emissão (VLE) estipulado pelo regulamento municipal para descarga em coletor municipal, sendo assim possível a descarga direta do efluente em coletor municipal.

Foram ainda realizados testes de biodegradabilidade através da determinação da carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) sugerindo que este processo é eficiente na obtenção de um efluente passível de ser tratado posteriormente através de um processo biológico, devido ao valor da razão CBO₅/CQO (aproximadamente 0,5), sendo possível a sua descarga diretamente num meio hídrico após esse tratamento.

A razão Fe:H₂O₂ de 1:1 demonstrou ser a ideal na generalidade dos testes efetuados e os resultados obtidos indicam que o Processo de Fenton poderá ser viável para o tratamento de efluentes vinícolas durante a época de vindimas.

Palavras-chave: Biodegradabilidade; Carência Química de Oxigénio; Efluente Vinícola; Carência Bioquímica de Oxigénio; Fenton Homogêneo; Sulfato Férrico; Peróxido de Hidrogénio

Abstract

The aim of this thesis was to study the effect of operating parameters on the oxidation of a winery waste water through the Homogeneous Fenton Process.

This dissertation was developed to evaluate the potential of this process at a pilot scale, namely as pre-treatment of a waste water to supplement an undersized industrial waste water treatment plant (IWWTP) or as an alternative to design a new IWWTP to treat high flow of effluents during seasonal peaks, being oversized solely for this purpose.

The effluent treatment was studied using hydrogen peroxide and ferric sulfate as catalyst in the Fenton Process, which allowed a good separation of sludge in the industrial pilot reactor.

Several variables, including pH, amount of catalyst and hydrogen peroxide concentration were studied.

It was found that these variables have influence on the degradation efficiency of the organic matter, as assessed by the chemical oxygen demand (COD) determination, COD concentrations around 700 mg O₂/L, being obtained for the treated effluent. This value is below that stipulated by the Portuguese legislation for direct discharge of effluents in municipal collectors.

Biodegradability tests were also performed by determining the biochemical oxygen demand (CBO₅), suggesting that this process is efficient to obtain an effluent that can be further treated by a biological process since the CBO₅/CQO ratio is near 0,5.

The Fe:H₂O₂ ratio of 1:1 proved to be optimal in most of the tests performed, the obtained results showing that the Fenton Process could be feasible for the treatment of winery waste waters during the vintage season.

Keywords: Biodegradability; Chemical Oxygen Demand; Winery waste water; Biochemical Oxygen Demand; Fenton Process; Ferric Sulfate; Hydrogen Peroxide

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento Histórico e Cultural	1
1.2	Enquadramento Mundial	3
1.3	Caracterização do Sector em Portugal	6
1.4	Caracterização da zona	8
2.	Processo de vinificação e efluentes vinícolas (EVs).....	10
2.1	Processo de Vinificação	10
2.2	Efluentes Vinícolas (EV's).....	12
2.2.1	Caracterização dos EV's	13
2.2.2	Impactes Ambientais dos EV's.....	14
2.3	Legislação Portuguesa.....	15
3.	Sistemas de Tratamento de Efluentes Vinícolas	17
3.1	Reação de Fenton Homogéneo	19
3.1.1	Aplicações	21
3.1.2	Limitações do tratamento de Fenton.....	21
3.2	Processo de coagulação	22
4.	Objetivos.....	23
5.	Metodologia	24
6.	Técnicas Analíticas.....	27
6.1	CQO - Carência Química em Oxigénio.....	27
6.2	CBO ₅ - Carência Bioquímica de Oxigénio.....	27
6.3	pH	28
6.4	Biodegradabilidade do Efluente	28
6.5	SST – Sólidos Suspensos Totais.....	28
7.	Resultados e Discussão	29
7.1	Caracterização do Efluente Bruto e das Amostras	29
7.2	Ensaio Preliminares.....	30
7.3	Influência das diferentes variáveis na coagulação e na reação de Fenton	31
7.3.1	Influência do pH na coagulação	31

7.3.2 Influência do Ferro na coagulação.....	32
7.3.3 Influência do peróxido de hidrogénio na reação de Fenton.....	33
7.3.4 Biodegradabilidade.....	35
8. Conclusão.....	37
8.1 Sugestões de trabalho futuro	37
9. Bibliografia.....	38
Anexos.....	41
Anexo I – Fotografias do Piloto Industrial	41
Anexo II – Amostras do efluente bruto, sobrenadante (SBN) após adição de sulfato férrico e oxidado (Oxi) após 3 horas de tratamento.....	46

Lista de tabelas

Tabela 1.1 - Produção de vinho por região vitivinícola em Portugal (em Mhl) (Instituto da Vinha e do Vinho, 2014)	6
Tabela 2.1 - Produtos poluentes das várias fases do processo de vinificação.	14
Tabela 2.2 - VLE de alguns parâmetros de descarga de águas residuais, de acordo com o Anexo XVIII do Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto.....	16
Tabela 2.3 - VLE máximos admissíveis para descarga de efluentes em coletor municipal para o concelho de Armamar.	16
Tabela 3.1 - Tipos de tratamento de efluentes (Adaptado de Guillaut et al., 2000; Pirra, 2005, Rochard et al., 2000 e Vieira 2009).	17
Tabela 3.2 - Tratamento Primário (Adaptado de: Mano, 2005; Martín et al., 2002, citado por Benitez et al., 2000 e Melamane et al., 2007; Metcalf & Eddy, 2003 e Vieira, 2009).	18
Tabela 3.3 - Tratamento Secundário (Adaptado de: Benitez et al., 2000; Canler et al., 1998a e 1998b; Charmot et al., 1997; Coetzee et al., 2004; Daffonchio et al., 1998; Fumi et al., 1995; Metcalf & Eddy, 2003; Moletta et al., 1992; Monteiro, 1996; Najafpour et al., 2005; Pirra, 2005; Rodrigues et al., 2006; Vieira, 2009; Wilderer et al., 2001).	18
Tabela 7.1 - Valor médio das propriedades físico-químicas do efluente bruto em estudo.....	29
Tabela 7.2 - Valores obtidos dos parâmetros analisados para os diferentes ensaios.	30

Lista de figuras

Figura 1.1 - Principais produtores mundiais de vinho em 2009 (OIV, 2014).	4
Figura 1.2 - Principais consumidores mundiais de vinho em 2009 (OIV, 2014).	4
Figura 1.3 - Principais importadores mundiais de vinho em 2009 (OIV, 2014).	5
Figura 1.4 - Principais exportadores mundiais de vinho em 2009 (OIV, 2014).	5
Figura 1.5 - Principais países importadores de produtos vínicos nacionais em 2009 (Instituto da Vinha e do Vinho, 2014).	7
Figura 1.6 - Principais países importadores de produtos vínicos nacionais em 2009 (em Euros) (Instituto da Vinha e do Vinho, 2014).	7
Figura 1.7 - Região Demarcada do Douro (IVDP, 2014).	8
Figura 5.1 - Diagrama do processo de oxidação avançada do efluente em estudo (Adaptado de: WineBioAOP)	26
Figura 7.1 - Influência do pH na remoção de CQO e SST.	31
Figura 7.2 - Evolução da CQO (mg O ₂ /L) e percentagem removida para o estágio de coagulação inicial para os diferentes efluentes.	32
Figura 7.3 - Valor de SST (mg/L) antes e depois da adição de ferro.	33
Figura 7.4 - Percentagem máxima da CQO removida em função do tempo (horas) e da dosagem de H ₂ O ₂ para os três ensaios.	34
Figura 7.5 - Percentagem da CQO removida em função da dosagem de H ₂ O ₂ e da biodegradabilidade para o tempo de duas horas de reação.	34
Figura 7.6 - Evolução da CQO (mg O ₂ /L) ao longo do tempo de reação para os três ensaios.	35
Figura 7.7 - Resultados obtidos para a CQO e Biodegradabilidade dos ensaios realizados.	36

Lista de Anexos

Anexo I.1 - Quadro de Controlo.	41
Anexo I.2 - Tanques de armazenamento.	41
Anexo I.3 - Tanque reator	42
Anexo I.4 - Bombas doseadoras.	42
Anexo I.5 - Tanque SBR.	43
Anexo I.6 - Tanque de Lamas.	43
Anexo I.7 - Agitador do tanque de lamas.	44
Anexo I.8 - Agitador do tanque reator.	44
Anexo I.9 - Controlador de pH e bombas doseadoras.	45
Anexo I.10 - Piloto Industrial.	45
Anexo II.1 - Efluente Bruto.	46
Anexo II.2 - Sobrenadante.	47
Anexo II.3 - Oxidado após 3 horas de tratamento.	47

Esta página foi deixada propositadamente em branco.

"Fruto da videira e do trabalho do Homem"
(Instituto da Vinha e do Vinho, 2014)

1. Introdução

1.1 Enquadramento Histórico e Cultural

Desde os tempos longínquos, o vinho tem vindo a desempenhar um papel relevante em quase todas as civilizações.

Repleto de simbologia, impregnado de religiosidade e de misticismo, o vinho surge desde muito cedo na nossa literatura, tornando-se fonte de lendas e inspiração de mitos.

Crê-se que a primeira vinha terá sido cultivada na Península Ibérica em 2000 a.C. pelos Tartessos, dos mais antigos habitantes desta zona, que já naquela altura realizavam negociações comerciais com outros povos, utilizando o vinho como moeda de troca no comércio de metais.

No séc. X a.C. os Fenícios apoderaram-se do comércio dos Tartessos, trazendo com eles algumas castas de videiras que viriam a ser introduzidas na Lusitânia.

Os Gregos, no séc. VII a.C. instalaram-se na Península Ibérica, desenvolvendo a viticultura, dando especial atenção à arte de produzir vinho.

Posteriormente os Celtas, já no séc. VI a.C., familiarizados com a arte de produzir vinho e das videiras, terão trazido para a Península as variedades que cultivavam, trazendo também as suas técnicas de tanoaria.

A invasão dos Romanos, em 194 a.C., que culminou com a sua vitória dois séculos depois, contribuiu para a modernização da vinha, nomeadamente com a introdução de novas variedades e o aprimoramento de técnicas de cultivo como a poda.

Nesta altura, a vitivinicultura teve uma evolução notável, dada era a necessidade de se enviar regularmente vinho para Roma, onde a procura e o consumo aumentavam face à oferta.

Nesta época dá-se a expansão do Cristianismo (já depois das invasões bárbaras e da decadência do Império Romano), tornando-se o vinho indispensável para o ato sagrado da comunhão. A utilização do vinho era “obrigatória” na missa por se achar que era um produto “não corrompido”, como evidenciavam os documentos canónicos da época.

Mais tarde, já com a invasão dos Árabes no séc. VIII, a vitivinicultura Ibérica entrava num novo período: o Corão proibia o consumo de bebidas fermentadas, onde o vinho estava incluído. No entanto o emir que governava a Lusitânia, mostrou-se indulgente para com os cristãos, não

proibindo a cultura nem a produção de vinho, porque a agricultura era extremamente importante. Durante o domínio Árabe sempre se produziu vinho mas apenas era utilizado para exportação.

Entre os séc. XII e XIII, o vinho passou a ser o principal produto exportado. Doações, livros e documentos existentes na altura confirmam a importância do vinho no território, numa altura em que já se tinha iniciado a Reconquista Cristã.

Já depois da fundação de Portugal, em 1143, foram criadas Ordens Religiosas com o intuito de colonizar a agricultura, alargando, deste modo, as áreas de cultivo da vinha. Como tal o vinho passou a fazer parte da dieta do homem medieval, começando a ser conhecido até no norte da Europa.

Na segunda metade do séc. XIV a produção de vinho teve uma grande evolução, aumentando a sua exportação.

No período dos Descobrimentos, já nos séc. XV e XVI, as naus que partiram rumo à Índia e ao Brasil já transportavam vinho como um dos produtos de comércio. Foi nessas viagens que se descobriu que o vinho, dentro das barricas, expostas ao sol, melhoravam consideravelmente a sua qualidade. Esse envelhecimento era proporcionado pelo calor, aquando da passagem pelo Equador, tornando o vinho um bem precioso e, como tal, vendido a preços exorbitantes. Desta maneira teve-se conhecimento de um certo tipo de envelhecimento, que posteriormente viria a ser desenvolvido. Por esta altura Lisboa já era considerada o maior centro de consumo e distribuição mundial.

No séc. XVIII, Portugal e Inglaterra assinaram o Tratado de Methuen, que se traduziria na regulamentação das trocas comerciais entre os dois países. Com esta regulamentação a exportação de vinho conheceu um novo aumento, fomentada pelo regime especial estabelecido por esse mesmo tratado.

Durante essa altura, e visto que o vinho desempenhava um papel fundamental nas exportações, a região do Alto Douro beneficiou de uma série de medidas protecionistas. A procura do famoso Vinho do Porto era tal que os produtores apenas se preocuparam com a quantidade de vinho produzido e não com a qualidade, dando início a uma grave crise.

Para combater esta crise, o Marquês de Pombal criou a Companhia Geral da Agricultura das Vinhas do Alto Douro, que visava disciplinar a produção e o comércio dos vinhos dessa região, sendo necessária demarcá-la. Crê-se, então, que tenha sido a primeira região demarcada oficialmente no mundo.

O séc. XIX foi o pior período da história da vitivinicultura. A filoxera, que apareceu na região do Douro, rapidamente se espalhou por todo o país, destruindo a maioria das regiões vinícolas.

Foram disponibilizados novos esforços com base em estudos onde eram avaliados os centros vinícolas e os processos que adotavam. Foram regulamentadas várias outras denominações como os vinhos da Madeira, Moscatel de Setúbal, Carcavelos, Dão, Colares e Vinho Verde, isto já durante o séc. XX.

Durante o Estado Novo, foi criada a Organização Corporativa e de Coordenação Económica com o objetivo de orientar e fiscalizar as atividades e organismos envolvidos na vitivinicultura. Neste contexto, criou-se a Federação dos Vinicultores do Centro e Sul de Portugal que visava a

regularização do mercado. Para fazer face às variações do nível de produção anual e ao armazenamento de excedentes e à disparidade entre a oferta e a procura, foi criada a Junta Nacional do Vinho.

Com a adesão de Portugal à União Europeia, a Junta Nacional do Vinho veio a ser substituída, mais tarde, pelo Instituto da Vinha e do Vinho, já adaptado às estruturas impostas pela mesma organização.

Nesta altura, o conceito de Denominação de Origem foi adicionado à legislação comunitária, criando-se também uma nova classificação “Vinho Regional” para os vinhos de mesa com indicação geográfica. Para uma melhor gestão na preservação da qualidade e da notoriedade dos vinhos portugueses, foram criadas Comissões Vitivinícolas Regionais.

Atualmente, no território português, estão reconhecidas e protegidas 33 Denominações de Origem e 8 Indicações Geográficas.

Antigamente, o ato de vindimar era visto como uma celebração, onde familiares e amigos se reuniam no dia designado para as vindimas e o trabalho começava bem cedo, de tesoura na mão e cestos de vime. Como se tratava de uma celebração, as vindimas decorriam ao som de ranchos que seguiam para os terrenos em ritmo de cortejo, utilizando trajes típicos que davam mais cor ao cenário das videiras repletas de uvas. Depois de uma manhã inteira a vindimar, um almoço prolongado era merecido, sempre em ambiente de festa. Ao anoitecer os homens, de calções ou calças subidas, formavam uma roda, davam os braços e cantavam, pisando as uvas colhidas de manhã ao ritmo da sua música.

Atualmente as vindimas continuam a juntar uma forte componente de confraternização ao seu trabalho exaustivo. A recolha dos cachos de uvas continua a fazer-se numa manhã de fim-de-semana, onde família e amigos se reúnem neste ritual. Os carros de bois deram lugar a tratores e depois de colhidas as uvas, dantes levadas para a pisa em lagares, seguem para adegas onde recorrem a equipamentos mecânicos para transformarem as uvas em vinho.

1.2 Enquadramento Mundial

No ano de 2009, a área total de vinha a nível mundial era de 7633 Mha, das quais cerca de 4429 Mha pertencem à área europeia, o que corresponde a 58% de área de vinha (OIV, 2014). Nesse mesmo período, a produção de vinho mundial situou-se nos 272 098 Mhl, sendo que na Europa foram produzidos cerca de 183 318 Mhl de vinho (67% da produção mundial) (OIV, 2014). Através da Figura 1.1 verifica-se que em 2009 os maiores produtores de vinho da Europa foram a Itália, a França e a Espanha, perfazendo em conjunto cerca de 71% da produção europeia. Já Portugal ocupa o décimo primeiro lugar no ranking.

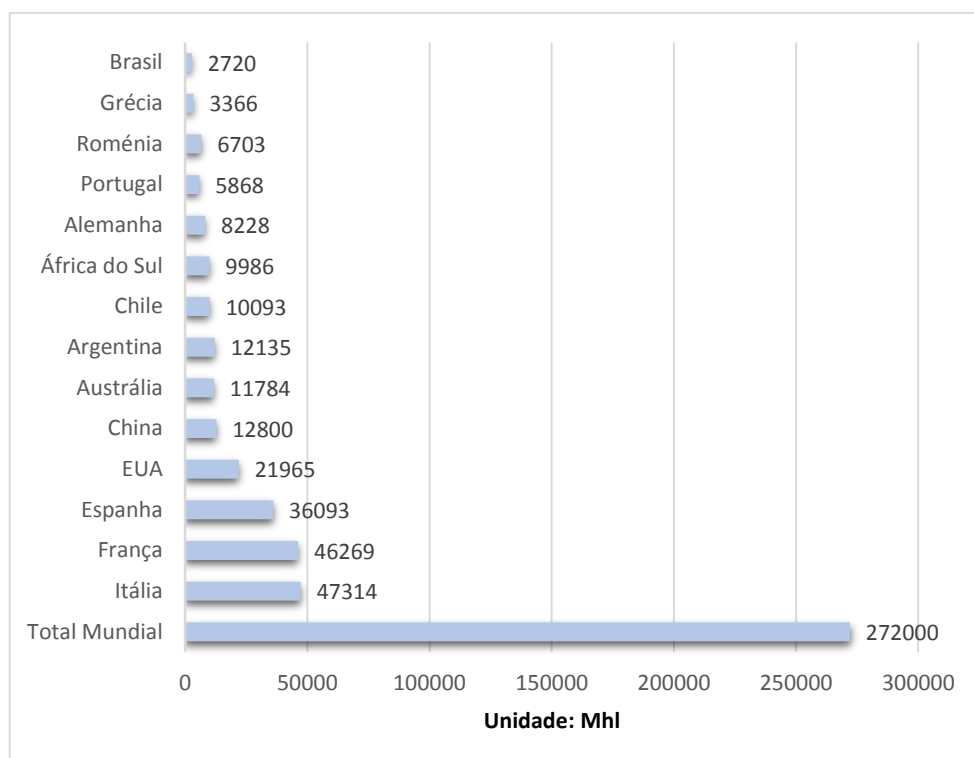


Figura 1.1 - Principais produtores mundiais de vinho em 2009 (OIV, 2014).

Em relação ao consumo, Figura 1.2, a Europa também é líder. No ranking dos principais consumidores, Portugal ocupa o décimo primeiro lugar.

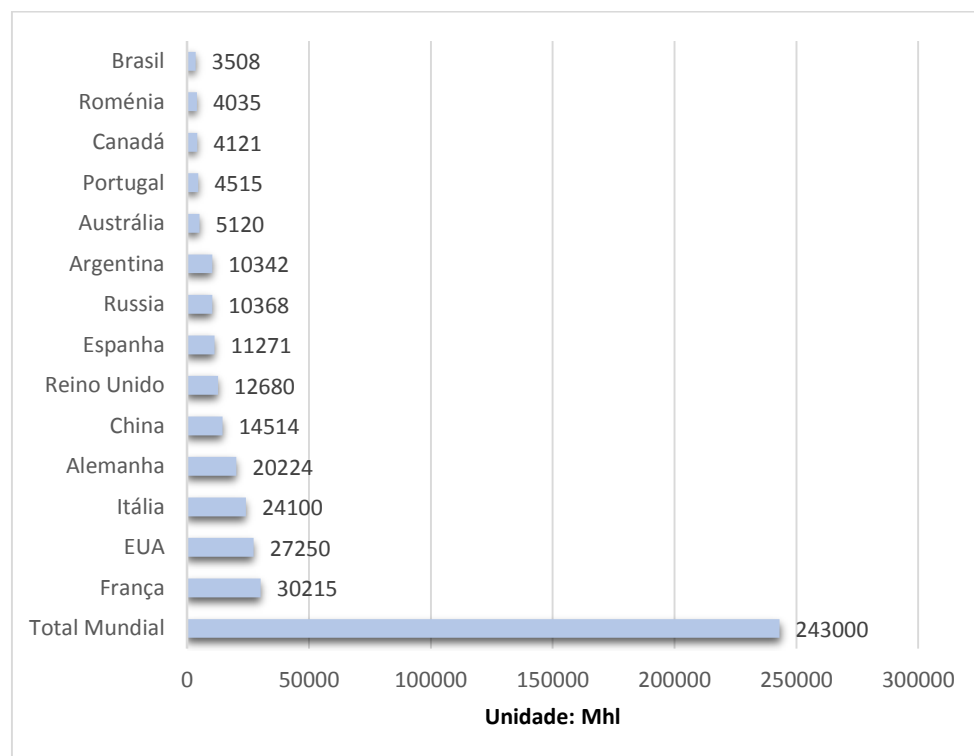


Figura 1.2 - Principais consumidores mundiais de vinho em 2009 (OIV, 2014).

Na Figura 1.3, pode-se verificar que Portugal ocupava o décimo quarto lugar no ranking dos principais países importadores de vinho a nível mundial.

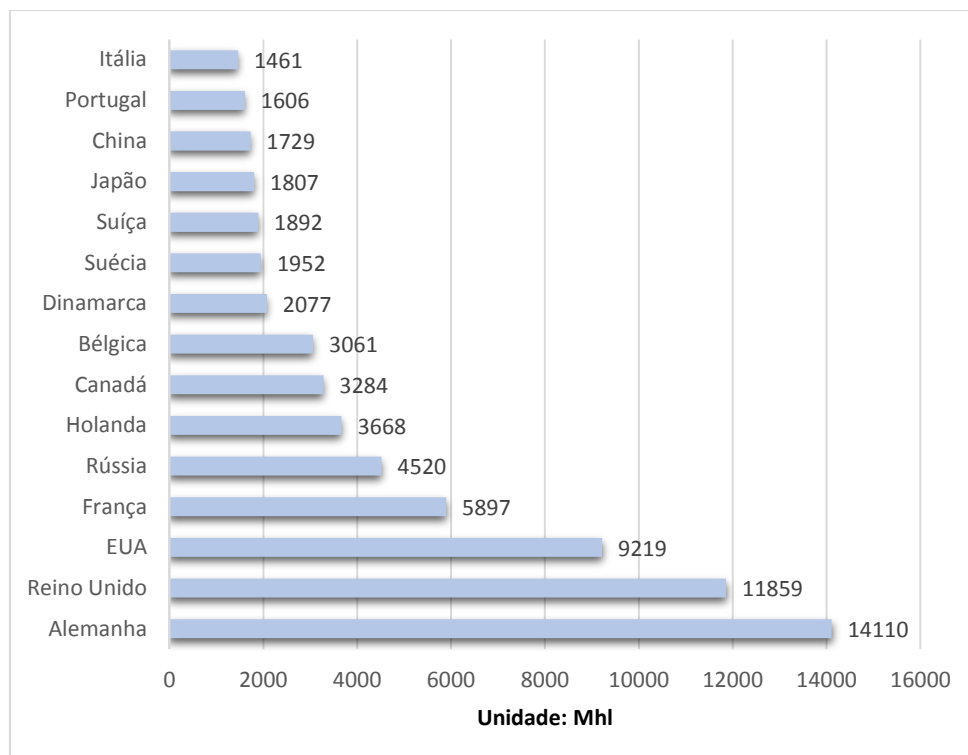


Figura 1.3 - Principais importadores mundiais de vinho em 2009 (OIV, 2014).

Na Figura 1.4 apresenta-se o ranking dos principais países exportadores a nível mundial, onde Portugal ocupava o nono lugar.

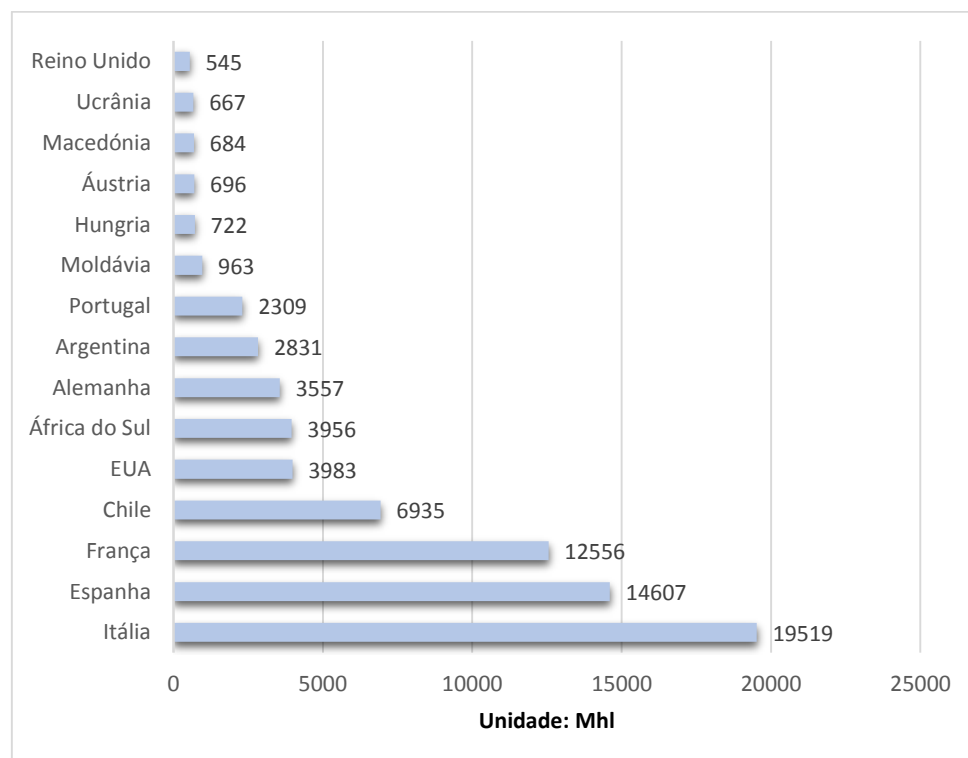


Figura 1.4 - Principais exportadores mundiais de vinho em 2009 (OIV, 2014).

1.3 Caracterização do Sector em Portugal

Em 2009, Portugal tinha uma superfície agrícola utilizável de 3 668 145 ha (INE, 2014), dos quais cerca de 243 000 ha (OIV, 2014) correspondiam à área de produção de vinha. Nesse mesmo ano, e segundo o Instituto da Vinha e do Vinho, foram produzidos cerca de 5.688,56 Mhl de vinho, dos quais 1.379,05 Mhl apenas na região do Douro. Na tabela 1.1 apresenta-se a produção de vinho por região vitivinícola onde se pode verificar que cerca de 40% da produção se encontra na região norte.

Tabela 1.1 - Produção de vinho por região vitivinícola em Portugal (em Mhl) (Instituto da Vinha e do Vinho, 2014)

Região Vitivinícola	2009	%
Minho	784,028	14
T. Montes	105,075	2
Douro	1.379,051	24
Beiras	736,728	13
Beira Atlântico	211,669	4
Terras do Dão	251,863	4
Terras da Beira	194,365	3
Terras de Cister	78,831	1
Tejo	518,989	9
Lisboa	932,736	16
P. Setúbal	337,139	6
Alentejo	811,690	14
Algarve	23,698	0,4
Subtotal continente	5.629,135	99
Madeira	49,925	84
Açores	9,500	16
Subtotal ilhas	59,426	1
Total Geral	5.688,560	100

Em Portugal, o sector de exportação de vinho representou um volume de negócios anual (2009) de cerca de 569 M€, que corresponde a 2.398 Mhl de vinho exportado (42% do total de vinho produzido).

Na Figura 1.5 e Figura 1.6 apresentam-se os principais países importadores de produtos vínicos nacionais para o ano de 2009 em Mhl e em euros, respetivamente.

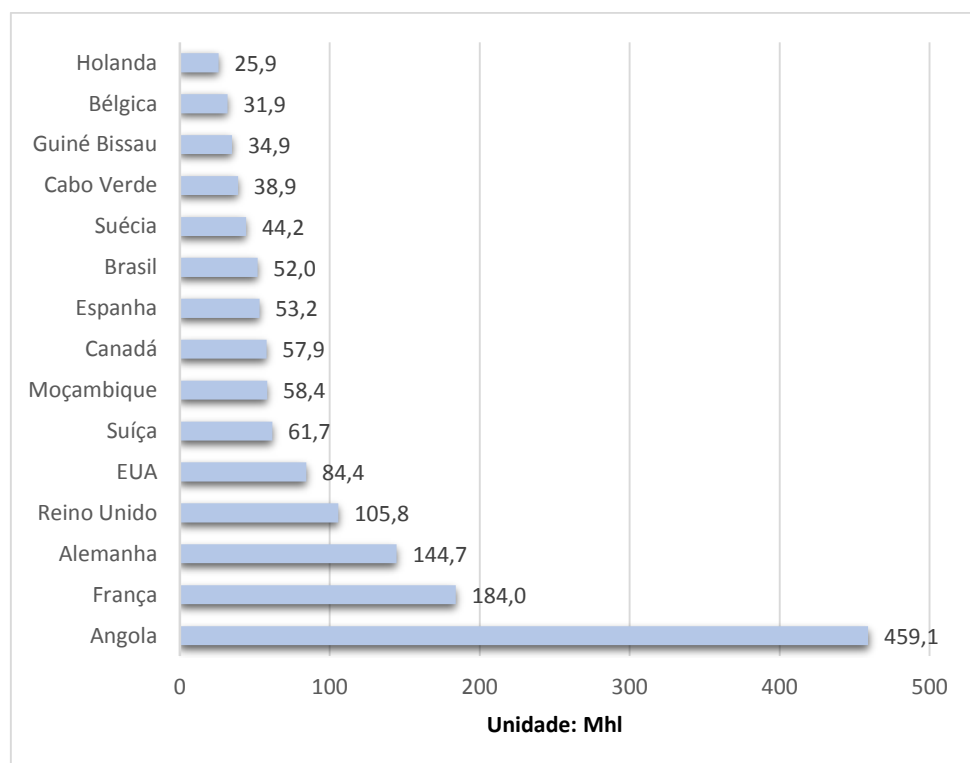


Figura 1.5 - Principais países importadores de produtos vînicos nacionais em 2009 (Instituto da Vinha e do Vinho, 2014).

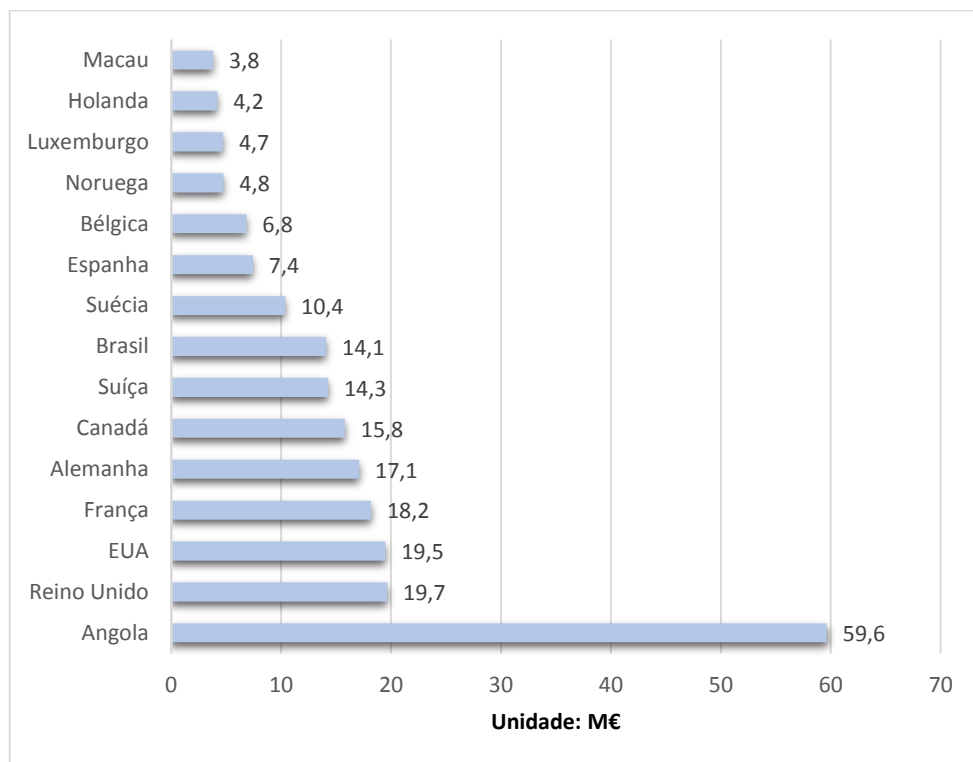


Figura 1.6 - Principais países importadores de produtos vînicos nacionais em 2009 (em Euros) (Instituto da Vinha e do Vinho, 2014).

1.4 Caracterização da zona

Como o projeto em questão situa-se na região do Douro, é relevante fazer uma breve introdução à região em si.

Já durante a ocupação romana o cultivo da vinha e a produção de vinho eram feitos nos vales do Alto Douro. A história desta região sempre foi caracterizada pela sua violência e esforço, que se foi amenizando e progredindo, sendo hoje uma das mais belas paisagens do país, reconhecida como Património Mundial pela UNESCO.

Na Figura 1.7 ilustra-se a região, com um *terroir* único, que se divide em três sub-regiões: Baixo Corgo, Cima Corgo e Douro Superior, onde a produção de vinhos brancos, tintos e rosés, espumantes, licorosos e aguardentes ganham uma qualidade única, com características distintas.

A área total desta região é de 250 000 ha (IVDP, 2014), ocupando a vinha uma área efetiva de 19% da área total.

A área de vinha é mais expressiva na região do Baixo Corgo, onde tem uma taxa de ocupação de 30%, estendendo-se desde Barqueiros na margem Norte e Borrô na margem Sul até à convergência dos rios Corgo e Ribeiro de Temilobos com o Douro.

Já o Cima Corgo, com uma área de vinha de cerca de 22%, estende-se até ao Cachão da Valeira, sendo a área de vinha cultivada menor. O Douro Superior, por sua vez, tem uma área de vinha de 10%, estendendo-se até à fronteira com Espanha.



Figura 1.7 - Região Demarcada do Douro (IVDP, 2014).

A maior parte da Região Demarcada é composta por solos xistosos, com inclusões graníticas na sua envoltória. Relativamente ao clima, esta região sofre grande influência das serras do Marão e de Montemuro, que servem de barreira à passagem de ventos húmidos de oeste. Por se situar em vales profundos, protegidos por montanhas, a região beneficia de invernos muito frios e verões muito quentes e secos.

Da totalidade de vinho produzido nesta região, cerca de 50% destina-se à produção do “Vinho do Porto”, sendo o restante destinado à produção de vinhos de mesa, denominados “Douro”, que utilizam a denominação de origem controlada.

O “Vinho do Porto” tem características que o distinguem dos restantes vinhos nomeadamente a intensidade de aromas e a sua persistência, aliada a um teor alcoólico elevado (entre 18 a 22%), fruto da junção de aguardente vínica durante a fermentação. A adição da aguardente faz com que a fermentação pare, deste modo o vinho preserva a doçura das uvas.

2. Processo de vinificação e efluentes vinícolas (EVs)

Antigamente a qualidade do vinho era diferenciada pelos aspetos enológicos e higiénicos das adegas mas devido ao aumento das preocupações ambientais o tratamento de efluentes gerados na vinificação passou a ser importante no projeto das adegas (Muller, 1998b e Jourjon *et al.*, 2001). Estimativas apontam para uma produção nacional de efluentes vinícolas com uma carga poluente equiparada à gerada por 2 milhões de habitantes (Morais e Oliveira, 1994).

Pode-se comparar a transformação de uvas em vinho como um fluxo de materiais (Pirra, 2005). Como tal, se tivermos em atenção ao fluxo de entrada (uvas, água, produtos enológicos e produtos de limpeza e desinfecção, entre outros), deduzimos que os produtos finais serão o vinho mas também o efluente gerado e os subprodutos resultantes da vinificação.

Citados por Pirra, (2005), Airolti *et al* (2004) estimam que a produção de resíduos seja cerca de 1,3 a 1,5 kg (por cada litro de vinho produzido), sendo 75% EVs, 24% de subprodutos de vinificação e 1% de resíduos sólidos.

2.1 Processo de Vinificação

a) Receção das uvas

A receção das uvas é feita em contentores de grande dimensão ou em caixas de 20-30 kg, sendo despejada no tegão de receção ou diretamente no esmagador-desengaçador (Peynaud, 1981).

Existem diversas maneiras de fazer chegar a uva à adega, sendo sempre necessária particular atenção, devendo ser evitada a contaminação microbiana que pode ocorrer devido ao esmagamento parcial das uvas e à exposição a temperatura elevada (Pirra, 2005).

b) Esmagamento / Desengace

O esmagamento é visto como a rutura da película e a extração do mosto sem esmagar a grainha, podendo ser parcial (pisa a pés) ou total.

Já o desengace consiste em retirar a parte lenhosa (engaço) do cacho. Esta técnica é importante pois favorece a diminuição do volume das massas, o aumento do grau alcoólico e de acidez, a diminuição da taxa de taninos, o aumento da intensidade de cor, entre outros, sendo já introduzida dum modo geral nas tecnologias de vinificação a grande ou pequena escala. O engaço resultante deste processo é utilizado como composto no fabrico de corretivos orgânicos (Pirra, 2005).

c) Depuração

Após o esmagamento e durante a decantação, é necessário adicionar corretores de pH e/ou acidez, desinfetantes e/ou clarificantes com a capacidade de formar flocos que sedimentam, arrastando as partículas responsáveis pela turvação do vinho. Deste modo consegue-se que o mesmo clareie, podendo-se chamar a este método como “colagem” dos vinhos (Pirra, 2005)

A adição de desinfetantes também tem o objetivo de favorecer a dissolução dos ácidos orgânicos presentes no mosto e retardar o desenvolvimento de bactérias (Vieira, 2010)

d) Fermentação alcoólica / Maceração

Quando o processo de depuração termina, coloca-se o mosto (já desinfetado e corrigido) em cubas de fermentação, sendo a adição de leveduras e/ou enzimas facultativa. Seguidamente inicia-se a fermentação, cuja duração pode variar (15 dias ou mais).

O processo de maceração é apenas feito nos vinhos tintos. É este processo que vai diferenciar o vinho tinto do vinho branco, nomeadamente nas suas características visuais, no seu paladar e no seu odor (Pirra, 2005).

e) 1ª Trásfega / Decantação / Prensagem

Findada a fermentação segue-se a trásfega para as cubas de decantação. Esta decantação vai originar borras que são constituídas por resíduos de uva, leveduras e bactérias, podendo representar até cerca de 20% do volume total da cuba. Já a prensagem é necessária para remover o mosto residual, exercendo uma pressão sobre as uvas esmagadas, originando assim o enxugamento do bagaço.

No final o mosto residual é enviado, juntamente com as borras, para uma central de recuperação de subprodutos do vinho (Pirra, 2005).

f) Fermentação maloláctica

Este processo ocorre na maioria das vezes depois da fermentação alcoólica, quando os vinhos já “limpos” são transportados para as cubas de armazenamento.

Como tal são adicionadas bactérias lácticas que vão transformar o ácido málico em ácido láctico com o objetivo de limitar a acidez do vinho, transformando uma parte dele num ácido carbónico volátil que posteriormente evapora-se.

Esta fermentação também tem a função de “amaciar” os vinhos (Papo de Vinho, 2012).

g) Clarificação / Estabilização / Filtração / Acabamento

A clarificação ocorre por colagem que significa adicionar ao vinho um produto clarificante (principalmente bentonite, entre outros) que tem uma carga oposta ao elemento que será clarificado. Quando adicionado, o clarificante coagula com as partículas responsáveis pelos taninos, levando ao aumento do peso e deposição no fundo da cuba. Se o teor em taninos do vinho for baixa pode ocorrer uma sobre colagem, levando à não-formação de flocos. Se tal ocorrer, o vinho é engarrafado com o produto adicionado, podendo flocular na própria garrafa se estiver sujeito a baixas temperaturas.

Em seguida procede-se à estabilização, que ocorre a baixas temperaturas, ajudando na limpidez. Este processo é responsável pela precipitação de cristais (sais tartáricos de potássio e cálcio) e a precipitação de coloidais como as matérias corantes do vinho. Submete-se o vinho a uma temperatura baixa (na ordem dos 5 graus negativos) levando à precipitação rápida dos compostos.

Imediatamente após a estabilização ocorre a filtração que não é nada mais que filtrar o vinho para que este possa chegar ao consumidor o mais “limpo” possível, eliminando assim as partículas em suspensão as que se depositaram no fundo do tanque (Papo de Vinho, 2012).

A produção de efluentes vinícolas durante estas fases finais é significativa, fruto da lavagem dos equipamentos utilizados nestes processos, incluindo os produtos filtrados (Pirra, 2005).

h) Engarrafamento

Esta é a última etapa do processo de vinificação e que consiste em adicionar um volume exato de vinho numa garrafa, posteriormente rotulada e fechada com uma rolha (Vieira, 2010).

2.2 Efluentes Vinícolas (EV's)

Como referido anteriormente, estima-se que 75% dos resíduos produzidos na produção de vinho sejam EV's.

Os EV's em muito se assemelham ao vinho, particularmente à sua composição química. São constituídos por açúcares, álcool, esteres, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, leveduras, bactérias e compostos biodegradáveis (à exceção dos polifenóis) (Rodrigues *et al.* 2004, Melamane *et al.* 2007), podendo ser compostos por duas fases distintas (Rochard e Viaud, 2000; Jourjon *et al.*, 2001 e Desenne *et al.*, 2003):

- **Fase Solúvel:** alto índice de biodegradabilidade (com exceção dos polifenóis), constituída por compostos orgânicos e minerais vindos da uva, do vinho e dos produtos usados na vinificação e na limpeza;

- **Fase Insolúvel:** baixo índice de biodegradabilidade, composta por partículas orgânicas e minerais originárias da uva, do vinho e seus produtos. Poderão ainda ser encontrados, nesta fase, vestígios de óleos e lubrificantes utilizados na maquinaria.

2.2.1 Caracterização dos EV's

Nunca se chegou a um consenso quanto à caracterização dos EV's. Contudo, após a elaboração de vários estudos de caracterização, a nível mundial, foi possível definir valores médios globais para a sua composição físico química, utilizando os seguintes parâmetros (Muller *et al.*, 1999):

- Carência Química de Oxigénio (CQO) – Representa a quantidade total de matéria oxidável presente no efluente e corresponde à quantidade total de oxigénio essencial para oxidar a matéria orgânica e mineral presentes no mesmo (Pirra, 2005).

- Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅) – Representa a quantidade total de matéria biodegradável existente no efluente e corresponde à quantidade de oxigénio que os microrganismos necessitam para oxidar compostos carbónicos biodegradáveis presentes no mesmo (Pirra, 2005).

- Sólidos Suspensos (SST e SSV) – Representam os constituintes não solúveis do efluente, sendo referidos como Sólidos Suspensos Totais (SST), que correspondem à totalidade das frações orgânica e inorgânica em suspensão e como Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), que correspondem à fração orgânica em suspensão (Pirra, 2005).

- pH – O pH define a acidez do meio. Em geral os EV's têm um pH ácido (Duarte *et al.*, 2004a).

- Turbidez – Representa o grau de opacidade à luz do EV, podendo ser estimada visualmente na adega ou através de aparelhos específicos para tal (turbidímetros) (Pirra, 2005).

- Azoto Total (N_t) – O Azoto Total pode ser estimado pelo Azoto de Kjeldahl, correspondendo ao teor em azoto orgânico e amoniacal presente nos efluentes. É relevante considerar também os nitritos e nitratos quando se pretende determinar o N_t (Pirra, 2005).

- Fósforo Total (P) – Avalia o teor em fósforo orgânico e mineral dos EV's (Pirra, 2005).

Para além destes parâmetros, existem outros que possibilitam uma melhor avaliação do efluente: matéria oxidável, condutividade, testes biológicos de toxicidade e a biodegradabilidade (calculada a partir da razão entre a CBO₅ e a CQO). Neste trabalho apenas iremos falar da CQO, CBO₅, SST, pH e biodegradabilidade.

Assim, e tendo em conta estes parâmetros, os efluentes vinícolas podem ser caracterizados por um alto teor em matéria orgânica (CQO = 500 – 20 000 mg O₂/L, CBO₅ = 500 – 15 000 mg O₂/L), serem ácidos (pH entre 3 e 5), ricos em SST (100 – 15 000 mg SST/L) e carentes em azoto e fósforo (Vieira, 2009).

Sazonalidade e Picos de Caudal

Os EV's gerados durante um ciclo anual apresentam um carácter sazonal (concentrando-se nos meses de Setembro a Dezembro) e grande variabilidade no tempo devido aos diferentes processos de produção (que variam de adega para adega) e à variabilidade da matéria-prima. Algumas operações, como a vindima, são realizadas durante um período muito particular, consumindo elevados volumes de água e originando efluentes muito poluentes. Por outro lado existem outras operações que se prolongam por alguns meses produzindo poucos efluentes, podendo até existir alturas do ano em que a produção de efluentes é quase nula (Pirra, 2005). Mesmo durante a época das vindimas o caudal de EV's varia no tempo, ocorrendo picos de caudal entre as 15 e as 19 horas, sendo reduzidas nos restantes períodos (Caetano e Berardino, 1998 e Berardino *et al.*, 2001).

Constata-se, de um modo geral, que a maioria da carga poluente e do volume de EV's (cerca de 60%) é gerado nas 5 semanas posteriores ao início da vindima (0,8-1,4 L EV's por litro de vinho produzido), sendo 40% do total correspondente à vindima em si e o restante às trasfegas (Rochard e Viaud, 2000; Pirra, 2005).

2.2.2 Impactes Ambientais dos EV's

Para se avaliar os impactes ambientais resultantes da vinificação é essencial identificar os resíduos sólidos e os efluentes produzidos ao longo de todo o sistema de fabricação do vinho. Em seguida, na tabela 2.1, são exibidos os produtos poluentes resultantes em cada fase do processo de vinificação.

Tabela 2.1 - Produtos poluentes das várias fases do processo de vinificação.

Receção das uvas:	Efluente proveniente da lavagem de contentores, caixas e tegões de receção.
Esmagamento/Desengace:	Efluente proveniente da lavagem do chão da adega, das máquinas e das perdas de uvas ou mosto; Resíduos sólidos como folhas e engaço.
Decantação/Prensagem:	Efluente proveniente da lavagem dos tanques, pré-lavagem dos tanques de estabilização, limpeza da prensa e perdas de vinho durante a decantação; Borras constituídas por resíduos de uvas, leveduras, bactérias e substâncias desconhecidas.
Estabilização/Clarificação:	Efluente proveniente da lavagem dos tanques, pré-lavagem dos tanques de armazenamento, limpeza dos filtros, transporte das bombas, lavagem dos armazéns e perdas de vinho durante a filtração; Resíduos sólidos como terras de filtração.
Engarrafamento:	Efluente proveniente da lavagem das cubas, das máquinas de engarrafamento e dos armazéns.

É de salientar que, devido aos vários outputs identificados nas etapas do processo de vinificação, o impacte ambiental resultante desta atividade é considerável, não estando associado à produção dos vinhos em si mas sim à lavagem dos equipamentos envolvidos nessas operações.

Se não forem alvo de um tratamento prévio estes efluentes vão provocar um excesso de matéria orgânica na zona onde foram descarregados que irá posteriormente ser degradada pelos microrganismos que por sua vez vão consumir oxigénio presente na água. Esse consumo desmesurado vai fazer com que haja uma falta de oxigénio para a fauna em geral. De igual forma, o azoto e o fósforo irão ser consumidos pelas algas microscópicas para se multiplicarem, provocando um aumento de sólidos em suspensão na água, dificultando a entrada de luz solar na água que por sua vez é necessária para as plantas aquáticas fotossintéticas renovarem o oxigénio na água. Este processo, também conhecido como eutrofização, provoca o empobrecimento do meio devido à falta de oxigénio, podendo conduzir à morte de algumas plantas e peixes por asfixia, com libertação de substâncias tóxicas e odores desagradáveis (Almeida, 2008).

Tal como dito anteriormente, a poluição dos EV's está sujeito a picos de carga poluente que coincidem com o final do Verão, quando os rios e ribeiros apresentam níveis de caudais baixos, diminuindo assim o efeito de diluição do meio e aumentando o impacte provocado no ambiente (Pirra, 2005).

2.3 Legislação Portuguesa

Em Portugal, tal como no resto dos países industrializados, houve uma crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, levando assim à regulamentação das atividades industriais.

Assim, uma série de Leis e Diretivas assume um papel preponderante no que se refere à proteção das águas, como a Diretiva Quadro da Água, o Decreto-Lei 74/90 de 7 de Março, o Decreto-Lei 23/95 de 23 de Agosto e o Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto.

A Diretiva Quadro da Água aborda a gestão dos recursos hídricos, tendo como base a minimização dos consumos e a manutenção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas durante o seu uso (Vieira, 2009).

O Decreto-Lei 74/90 de 7 de Março compila a legislação existente até esse momento no âmbito da qualidade da água, integrando as Diretivas comunitárias, de modo a que o tipo de utilização da água obedeça a uma série de características mínimas (fixadas previamente), definindo limites para os diferentes parâmetros de qualidade das mesmas. Uma dessas características é o Valor Máximo Admissível – VMA, referente à concentração de substâncias poluidoras ou indesejáveis presentes nas águas residuais aquando da sua descarga (Pirra, 2005).

O Decreto-Lei 23/95 de 23 de Agosto, referente às águas residuais das indústrias alimentares, de fermentação e de destilaria, vem introduzir condicionantes específicas, sendo que o efluente gerado por essas indústrias só pode ser admitido nos coletores públicos se não for necessário um pré-tratamento (Pirra, 2005).

O Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto veio substituir o Decreto-Lei 74/90 de 7 de Março, introduzindo o conceito de Valor Limite de Emissão (VLE), outrora denominado VMA. O VLE pode ser entendido como a concentração ou nível de um parâmetro que não deve ser ultrapassado pela instalação durante um ou mais períodos de tempo por uma instalação na descarga no meio hídrico e no solo (Vieira, 2009). Na tabela 2.2 apresentam-se os VLE relativamente aos parâmetros pH, CQO, CBO₅, SST, Fenóis, Fósforo Total e Azoto Total.

Tabela 2.2 - VLE de alguns parâmetros de descarga de águas residuais, de acordo com o Anexo XVIII do Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto.

Parâmetros	Unidade	VLE
pH	Escala de Sorensen	6 – 9
CQO	mg/L O ₂	150
CBO ₅	mg/L O ₂	40
SST	mg/L	60
Fenóis	mg/L C ₆ H ₅ OH	0,5
Fósforo Total	mg/L P	10 (3 – afluentes a lagoas ou albufeiras; 0,5 – lagoas ou albufeiras)
Azoto Total	mg/L NO ₃	15

Para que as águas residuais industriais e similares sejam admitidas nos sistemas públicos de drenagem, devem satisfazer os valores máximos admissíveis definidos no Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto ou outra legislação em vigor, assim como os valores máximos admissíveis definidos no quadro seguinte (Tabela 2.3):

Tabela 2.3 - VLE máximos admissíveis para descarga de efluentes em coletor municipal para o concelho de Armamar.

Parâmetros	Unidade	VLE
pH	Escala de Sorensen	6 – 9
CQO	mg O ₂ /L	1000
CBO ₅	mg O ₂ /L	500
SST	mg/L	1000
Azoto Amoniacal	mg N/L	60
Azoto Total	mg/L NO ₃	90

3. Sistemas de Tratamento de Efluentes Vinícolas

O objetivo de um sistema de tratamento de águas residuais é remover as substâncias poluentes da água residual, de forma a poder ser descarregada num meio recetor sem provocar danos (Vieira, 2009).

Nestes sistemas de tratamento de águas residuais, os sólidos suspensos são removidos por tratamento físico, como grades, tamisadores, desarenadores, flotadores e decantadores. Por outro lado a remoção de substâncias dissolvidas têm que sofrer um tratamento químico e/ou biológico (Najafpour, *et al.*, 2005).

A remoção de fenóis e polifenóis presentes nas águas residuais provenientes da produção vínica são removidos de forma eficaz através de processos biológicos (Benitez *et al.*, 2000).

Em seguida irão ser abordados alguns tipos de tratamento para estes efluentes, Tabela 3.1, Tabela 3.2 e Tabela 3.3.

Tabela 3.1 - Tipos de tratamento de efluentes (Adaptado de Guillaut *et al.*, 2000; Pirra, 2005, Rochard *et al.*, 2000 e Vieira 2009).

Pré-Tratamento	
Gradagem/Tamisação	Retirar os resíduos sólidos de maiores dimensões que podem provocar entupimentos nas tubagens e danificar o equipamento mecânico; São classificados tendo em conta o espaçamento da grade e o tipo de limpeza; A remoção dos sólidos é importante pois consegue-se diminuir o nível de contaminação orgânica.
Armazenamento/Equalização/Neutralização	O armazenamento permite evitar o sobredimensionamento dos reatores biológicos, adiando o tratamento durante as épocas de ponta de produção para épocas de reduzida ou nula produção de efluentes; É útil também para homogeneizar o efluente e corrigir o pH; É promovida também a homogeneização e o arejamento do efluente, evitando assim a ocorrência de fermentação anaeróbia que gera odores desagradáveis.

Dentro dos pré-tratamentos também se incluem os tratamentos de oxidação avançada como por exemplo o Fenton Homogéneo e o Fenton Heterogéneo. Iremos fazer uma abordagem mais profunda ao processo de Fenton Homogéneo no final deste capítulo pois será o processo que irá ser utilizado como base para todo este estudo.

Tabela 3.2 - Tratamento Primário (Adaptado de: Mano, 2005; Martín et al., 2002, citado por Benitez et al., 2000 e Melamane et al., 2007; Metcalf & Eddy, 2003 e Vieira, 2009).

Tratamento Primário	
Coagulação/Floculação	Remover substâncias coloidais e partículas finas em suspensão quando não são passíveis de serem removidas por sedimentação; Os coagulantes mais utilizados são os sais de ferro e alumínio e dependem da eficiência da desestabilização da natureza da suspensão, da dose de coagulante utilizado, pH, temperatura, etc.
Ozonização	Consiste em submeter o efluente vinícola a um tratamento por ozono, fazendo variar outros fatores como a temperatura, pH, radiação UV e a presença de H ₂ O ₂ ; Seguidamente é tratado aerobiamente fazendo-se variar a quantidade de substrato orgânico inicial; Finalmente é submetido à oxidação por ozonização; Elimina a maior parte da matéria orgânica biodegradável e alguns compostos fenólicos.

Tabela 3.3 - Tratamento Secundário (Adaptado de: Benitez et al., 2000; Canler et al., 1998a e 1998b; Charmot et al., 1997; Coetzee et al., 2004; Daffonchio et al., 1998; Fumi et al., 1995; Metcalf & Eddy, 2003; Moletta et al., 1992; Monteiro, 1996; Najafpour et al., 2005; Pirra, 2005; Rodrigues et al., 2006; Vieira, 2009; Wilderer et al., 2001).

Tratamento Secundário	
Lamas Ativadas	Composto por um reator dotado de um sistema de arejamento que tem como função fornecer oxigênio necessário e manter a biomassa em suspensão, um decantador secundário para remoção de lamas secundárias em excesso e um sistema de recirculação de lamas secundárias para garantir a concentração ideal de biomassa no reator; Poderá dispor de um decantador primário, no caso do efluente ter uma elevada carga hidráulica, onde ocorre a formação de lamas primárias; É uma solução económica por não necessitar de agentes coagulantes nem floculantes, corretores de pH, é uma operação automatizada e ocupa uma área reduzida, produzindo baixas quantidades de lamas e tendo baixos custos de gestão; É sensível a substâncias tóxicas e variações abruptas de carga orgânica, é necessária constante monitorização.
Reator Descontínuo Sequencial - SBR	Está incluído no tratamento por lamas ativadas e alimentação descontínua; São alimentados descontinuamente e são compostos apenas por um reator de crescimento microbiano em suspensão, onde ocorrem todas as fases da

	técnica de lamas ativadas; Em ETAR's de grande dimensão recorre-se à utilização de vários reatores em funcionamento paralelo e em diferentes fases; É necessária uma extração regular de lamas pois a sua produção vai aumentando; A sua principal vantagem é o controlo de crescimento de bactérias, favorecendo a seleção e manutenção da biomassa com boas características de decantabilidade.
Reatores de Discos Biológicos - RBC	Utilizado na remoção de CBO em pré-tratamento de águas residuais industriais; Consiste na utilização de um biofilme que se desenvolve sobre discos montados num eixo horizontal, estando 40% dos discos submersos no efluente; São sujeitos a um movimento rotativo que proporcional ao biofilme um contato com o ar e com a água residual permitindo a remoção de carga orgânica e o crescimento do biofilme;
Filtro Anaeróbio	Consiste num reator cilíndrico alimentado pelo topo, que contém no seu interior uma matriz de suporte para biomassa, estando o reator ligado a um coletor de biogás; A matriz tem que ter uma grande porosidade e superfície específica para potenciar o contato entre o substrato e a biomassa;

Existem outros tipos de tratamentos aeróbios como por exemplo Reatores de Biofilme, Leito de Macrófitas Emergentes, Lagunagem Arejada; e anaeróbios, como por exemplo o CSTR (Reator de Contato), ASBR (Reator Descontínuo Sequencial Anaeróbio), Bacia de Metanização/Lagunagem Anaeróbia, UASB (Leito de Lamas de Fluxo Ascendente), AFBBR (Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado) e AHF (Digestor Híbrido).

3.1 Reação de Fenton Homogéneo

A legislação está mais exigente no que concerne à toxicidade dos efluentes industriais para descarga sobretudo devido à crescente contaminação do meio ambiente e à degradação dos seus recursos naturais. Estes efluentes com altas concentrações em compostos orgânicos tóxicos (bastante frequente nas indústrias químicas) têm apresentado, invariavelmente, elevados valores de TOC.

A oxidação química é um processo demonstrativo do grande potencial de tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos dificilmente biodegradáveis. Como tal, através de reações químicas de oxidação, consegue-se degradar esses componentes, diminuindo assim a CQO e a intensidade de cor dos efluentes.

Os processos oxidativos avançados baseiam-se na formação de radicais hidroxilo (HO^\bullet), tendo estes um potencial de oxidação bastante elevado ($E^0 = 2,3\text{V}$), sendo capazes de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos (Higarashi *et al.*, 2000).

Um dos processos de oxidação avançada atualmente mais utilizados no tratamento de efluentes é o Processo de Fenton Homogêneo, já utilizado no tratamento de efluentes agroindustriais. Este processo caracteriza-se por ter uma velocidade de reação elevada, podendo ser executado à temperatura ambiente, minimizando assim os custos operacionais envolvidos neste tipo de tratamento (Martins e Quinta-Ferreira, 2007; Monem *et al.*, 2009).

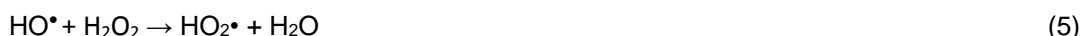
A maior vantagem deste processo está na simples manipulação dos reagentes utilizados, nomeadamente NaOH , H_2SO_4 , FeSO_4 (Fe III) e H_2O_2 , por serem reagentes não tóxicos, de fácil armazenamento e transporte e por terem curtos tempos de reação.

O mecanismo geral do processo de Fenton pode ser descrito como a formação de radicais hidroxilo que são produzidos em pH ácido, onde a presença de um catalisador, usualmente ferro, juntamente na presença de um oxidante, nomeadamente peróxido de hidrogénio, promove uma série de reações redox de acordo com a equação (1).



Nas equações (2)-(4), também denominado por Fenton-modificado, os iões férricos (Fe^{3+}) reagem com o H_2O_2 , regenerando os iões ferrosos (Fe^{2+}) que vão conduzir o processo de Fenton (Dantas *et al.*, 2005; Pérez *et al.*, 2002; Ramirez *et al.*, 2008).

Por outro lado o H_2O_2 pode reagir com os radicais hidroxilo, originando radicais hidroperóxido (HO_2^\bullet) (equação (5)), atuando como um “scavenger”, ou seja, um produto de reação vai reagir com um reagente, traduzindo-se num gasto maior de reagentes para o processo (o mesmo acontece na equação (4) onde o Fe^{3+} reage com um produto (HO_2^\bullet)). Para além disso os radicais hidroperóxido podem reagir também com os iões de ferro, segundo as equações (6) e (7):



Toda esta sequência de reações forma um esquema complexo do Processo de Fenton, estando simplificada na equação (8):



Para ocorrer a decomposição do H_2O_2 é necessário que o meio seja ácido (pH entre 3 e 6) para que a produção de radicais hidroxilo seja a maior possível. De acordo com vários autores, o valor de pH próximo de 3 é aquele que é mais consensual (Dantas *et al.*, 2005).

Este processo pode ser utilizado como um pré-tratamento, diminuindo a toxicidade a montante de um processo biológico convencional, quando este último não consegue tratar o efluente devido ao elevado nível de carga orgânica e/ou baixa biodegradabilidade (Castro *et al.*, 2001).

3.1.1 Aplicações

O reagente de Fenton é aplicado no tratamento de águas residuais quando se quer produzir os seguintes efeitos:

- Diminuição da toxicidade;
- Aumento de biodegradabilidade;
- Diminuição da CBO, CQO e TOC;
- Remoção de cor e de odor.

3.1.2 Limitações do tratamento de Fenton

Como já foi referenciado anteriormente, existem várias limitações intrínsecas à utilização do reagente de Fenton como por exemplo a difícil oxidação de alguns compostos orgânicos. A formação de outros compostos com potencial tóxico e que podem comprometer a aplicabilidade do tratamento também é outra limitação deste processo. As lamas produzidas requerem tratamento apropriado se se quiser fazer um aproveitamento das mesmas. Caso contrário serão simplesmente colocadas em aterros.

3.2 Processo de coagulação

A coagulação é o processo onde partículas coloidais e sólidos suspensos muito finos, presentes no efluente, são interligados para criar aglomerados que podem ser separados por sedimentação, floculação, filtração, centrifugação ou outros meios de separação. Este processo é alcançado adicionando diferentes tipos de químicos (coagulantes) ao efluente para promover uma desestabilização dos colóides resultando numa aglomeração dos mesmos.

Um dos benefícios inerentes à coagulação é a adição de alguns coagulantes ao efluente que não só provoca uma coagulação como também resulta na precipitação de alguns compostos solúveis, como os fosfatos, que podem estar presentes no efluente.

Os efeitos no tratamento de efluentes são a aglomeração e eventual remoção de colóides (principais responsáveis pela turbidez do efluente) e a precipitação de algumas espécies químicas em solução.

4. Objetivos

O principal objetivo desta tese é descrever e avaliar um método de tratamento de efluentes, realizado a uma escala piloto, numa quinta com produção vinícola, compreendendo as seguintes etapas: Coagulação (adição de sulfato férrico ao efluente e a sua homogeneização); Oxidação e Neutralização.

Assim será possível reduzir os picos de carga poluente dos efluentes produzidos durante a época das vindimas para valores médios existentes fora desse período. Este estudo à escala piloto vai ser vantajoso para o tratamento desses efluentes na medida em que vai permitir um dimensionamento apropriado das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de acordo com as necessidades existentes fora da época das vindimas, reduzindo assim os custos operacionais e de investimento, como também vai possibilitar uma rápida atuação, de forma simples, em ETAR's existentes que apresentem deficiências ao nível da eficiência do tratamento dos efluentes em questão.

Para tal é necessário fazer um estudo e analisar o processo de tratamento através da variação de determinados fatores como a concentração de H_2O_2 e o pH e também através da variação do tempo da reação após a adição de H_2O_2 .

5. Metodologia

Fotografias do piloto industrial (Figuras AI.1 a AI.10) e das amostras de efluente (Figuras AII.1 a AII.3) são apresentadas respetivamente nos Anexos I e II.

Todo o processo é controlado no quadro de controlo, sendo feito de modo manual.

1. No quadro de controlo (Figura AI.1) ativa-se a bomba hidráulica 1 (BH1), bombeando efluente vinícola real proveniente dos tanques de armazenamento (Figura AI.2) para o tanque reator (Figuras AI.3 e AI.8), com a denominação (TR), até perfazer o volume desejado.
2. Aquando do enchimento do TR é retirada uma amostra de efluente, denominada por “Bruto” (Figura AII.1), desligando-se a BH1 e fecha-se o seu passador para evitar possíveis fugas de efluente.
3. Seguidamente prossegue-se à adição de sulfato férrico a 35% até ao pH desejado (3,5) contabilizando-se o tempo de dosagem. Esta adição é feita através de uma bomba peristáltica, denominada bomba doseadora 4 (BD4) (Figuras AI.4 e AI.9). Neste momento é também ativado o agitador do tanque reator (ATR) (Figura AI.3), a velocidade constante, de modo a homogeneizar o efluente.
4. No final da adição de sulfato férrico, e estando o pH a 3,5 retira-se uma amostra do efluente do TR, com a denominação “Coagulado”. Recorrendo a um medidor de pH e a um agitador portáteis, vai-se adicionar hidróxido de sódio à amostra até o pH atingir o valor de 10,5 de modo a cessar a reação que ocorre na mesma. Neste momento desliga-se também o ATR, por forma a promover a decantação das lamas formadas.
5. Após um tempo de espera de aproximadamente 30 minutos, recolhe-se uma nova amostra do efluente no TR, identificando-se esta amostra como “Sobrenadante” (Figura AII.2).
6. Seguidamente liga-se a bomba hidráulica 2 (BH2) para retirar 5% (em volume) de lamas formadas. Esta bomba vai bombear as lamas para um tanque de lamas (TL) (Figuras AI.6 e AI.7), que serão posteriormente enviadas para uma centrífuga para serem desidratadas.
7. De seguida volta-se a ligar o ATR e liga-se a bomba doseadora 2 (BD2), bomba esta que vai bombear o peróxido de hidrogénio para o TR. Nesta altura é também contabilizado o tempo de dosagem, que será de acordo com a razão $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ estipulada antecipadamente.
8. Após o tempo de dosagem estipulado desliga-se a BD2 e retira-se uma amostra à qual terá o nome de “Oxidado 0 horas”. Em seguida adiciona-se novamente hidróxido de sódio para parar a reação que ocorre na amostra retirada. Um exemplo da amostra após tratamento é apresentado na Figura AII.3.

9. Após 1, 2 e 3 horas de reação serão sempre retiradas novas amostras, que serão identificadas por “Oxidado 1 hora”, “Oxidado 2 horas” e “Oxidado 3 horas” (no final de retirar cada amostra é feita a adição de hidróxido de sódio para terminar a reação que decorre na mesma).
10. No final das 3 horas, liga-se a bomba doseadora 5 (BD5) para iniciar a adição de Hidróxido de Sódio para aumentar o pH até 10,5 de forma a parar a reação que ocorre no TR. O ATR é também ligado de modo a facilitar a homogeneização. Todo o efluente tratado é, então, deixado a decantar no interior da TR.
11. Finalizado o processo de decantação, liga-se a BH2 para retirar as lamas para o TL. Depois de retiradas, liga-se a bomba doseadora 3 (BD3) para bombear ácido sulfúrico de modo a neutralizar o sobrenadante remanescente (pH entre 6,5 e 8,5). Atingido esse pH, liga-se a bomba hidráulica 3 (BH3) para bombear o sobrenadante para o tanque biológico (SBR) (Figura A1.5).

Em seguida encontra-se o *layout* do piloto industrial:

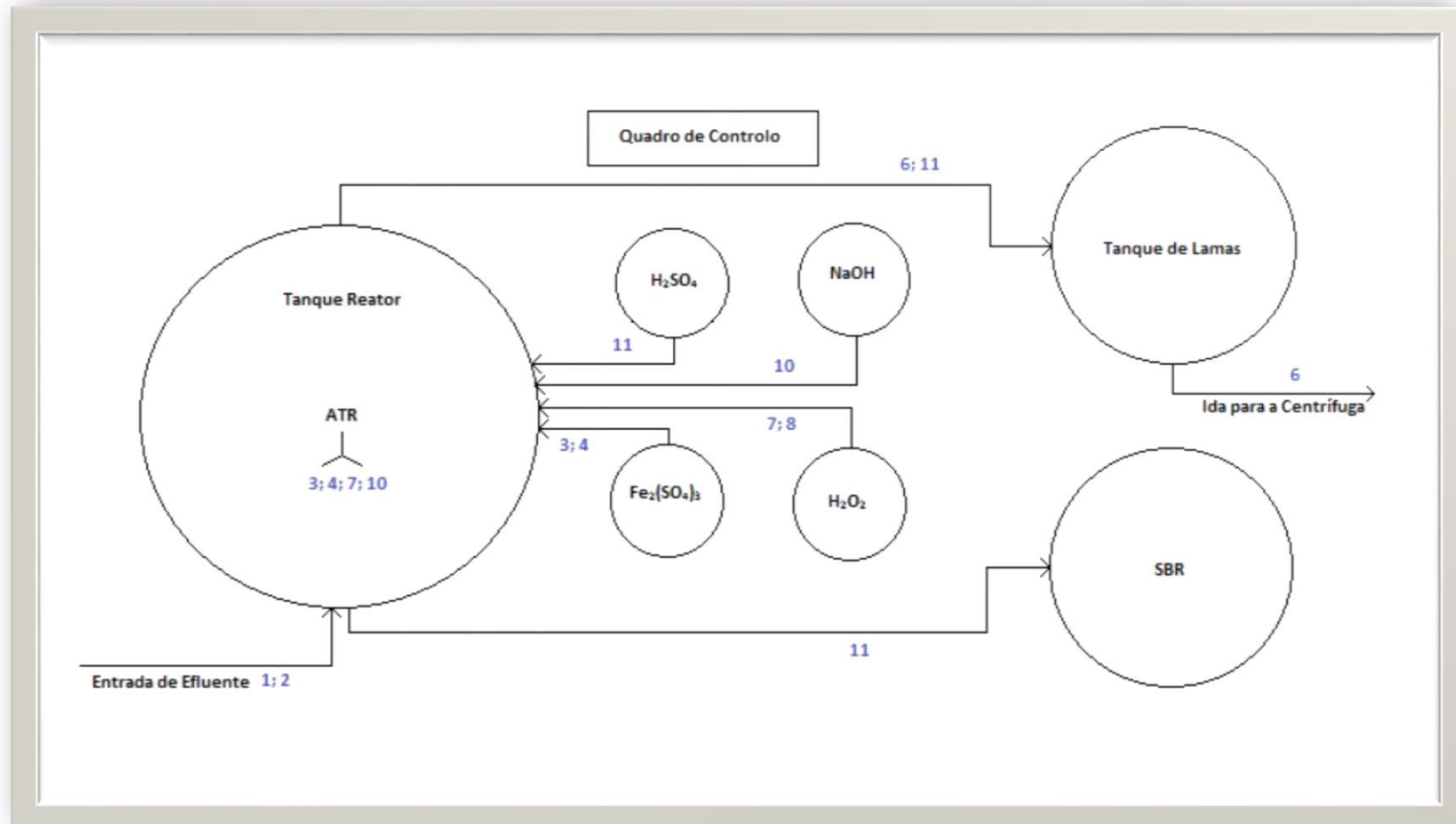


Figura 5.1 - Diagrama do processo de oxidação avançada do efluente em estudo (Adaptado de: WineBioAOP)

6. Técnicas Analíticas

6.1 CQO - Carência Química em Oxigênio

A determinação deste parâmetro foi realizada através de *Closed Reflux Colorimetric Standard Method 5220D* (Greenberg *et al.*, 1985), que recorre à digestão de uma amostra em meio ácido durante duas horas na presença de um oxidante forte, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), e sulfato de mercúrio como catalisador. No decorrer da reação, os compostos orgânicos são oxidados e o dicromato de tom alaranjado ($Cr_2O_7^{2-}$) é reduzido a cromato (Cr^{3+}) tendo uma cor verde, sendo analisado através da colorimetria. A relação entre a absorvância do cromato e a CQO é obtida pela calibração interna do aparelho, que é regularmente verificada com uma solução *standard* de hidrogenoflato de potássio.

Como digestor foi usado o termo reator HANNA HI 839800 COD REACTOR e o fotômetro HI 83224 para a análise de excesso de dicromato.

6.2 CBO₅ - Carência Bioquímica de Oxigênio

Este parâmetro foi determinado pela diferença da quantidade de oxigênio entre a fase de preparação e após o período de incubação. Foi preparada uma solução mineralizada, denominada “água de diluição” composta por cloreto de ferro, sulfato de magnésio e cloreto de cálcio. A esta “água” foi introduzido ar de forma a oxigenar o máximo possível, por um período de 24 horas. Seguidamente preparou-se o inóculo, com organismos oriundos de terra de jardim segundo o procedimento descrito no Standard Methods (Greenberg *et al.*, 1985). A cada balão de Erlenmeyer de 300 ml (V) foi introduzido 0,3 ml de inóculo, a “água de diluição”, um determinado volume de amostra (V_s), dependendo do seu valor de CQO, e mediu-se o oxigênio dissolvido inicial (OD_i) através de um medidor de OD HANNA HI 4421. De seguida perfez-se o volume do balão de Erlenmeyer e fechou-se para não haver formação de bolhas de ar no interior, sendo cada ensaio realizado em duplicado. Após o período de incubação mediu-se o oxigênio dissolvido final (OD_f) e através da diluição realizada determinou-se a CBO₅ recorrendo à equação (6.1). Esta metodologia foi também aplicada com um frasco sem amostra (B), de forma a saber o valor de O_2 consumido do inóculo por respiração endógena.

$$CBO_5 = \frac{(OD_i - OD_f) - (OD_i - OD_f)_B}{\frac{V_s}{V}} \quad (6.1)$$

6.3 pH

O pH foi determinado através do método potenciômetro, usando um medidor de pH HANNA HI 4532, previamente calibrado com uma solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

6.4 Biodegradabilidade do Efluente

A biodegradabilidade de um efluente é importante para se definir, dimensionar ou controlar os processos de tratamento, assim relacionando este parâmetro com a CBO e com a CQO obtém-se a biodegradabilidade de um efluente pela razão da CBO com a CQO:

$$\frac{CBO_5}{CQO} = \text{Biodegradabilidade}$$

Quando a biodegradabilidade de um efluente tende para zero, significa que é difícil o seu tratamento biológico, por outro lado se o valor tender para 1 é um efluente que pode ser tratado biologicamente (Esplugas *et al.*, 2004).

6.5 SST – Sólidos Suspensos Totais

Este parâmetro foi analisado através de *Total Suspended Solids Dried at 103-105 °C Standard Method 2540D* (Greenberg *et al.*, 1985). Os sólidos suspensos totais presentes na amostra foram determinados pela filtração desta, usando filtros de 0,45 µm cujas impurezas foram retiradas filtrando água destilada. Posteriormente os filtros foram colocados na estufa a 105 °C (para evaporação), seguindo-se um processo de arrefecimento no exsiccador. Após este processo, os filtros foram pesados e procedeu-se à filtração de 40 ml de cada amostra. De seguida foram sujeitos novamente à evaporação em estufa a uma temperatura de 105 °C e no exsiccador para arrefecerem sendo pesados a seguir. A determinação dos SST foi realizada da diferença entre o peso final e inicial do filtro.

7. Resultados e Discussão

7.1 Caracterização do Efluente Bruto e das Amostras

O efluente bruto usado proveio da Quinta do Sol, situada na Região Demarcada do Douro, resultante da combinação de efluentes de lavagem de cubas, cujas propriedades químicas e físicas se apresentam na tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Valor médio das propriedades físico-químicas do efluente bruto em estudo.

CQO mg O ₂ /L	2994 ± 209
CBO ₅ mg O ₂ /L	917 ± 164
SST mg/L	150 ± 6
CBO ₅ /CQO	0,31 ± 0,03
pH	4,48 ± 0,05

O efluente em estudo apresenta uma carga orgânica elevada, com valores de CQO de 2994 mg O₂/L e uma biodegradabilidade baixa (CBO₅/CQO) = 0,31, sendo que um efluente é considerado biodegradável quando a razão anterior é superior a 0,4 (Esplugas *et al.*, 2004).

Relativamente aos SST verifica-se que o valor está muito acima do valor legislado, 60 mg/L (Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto).

Foram realizados três ensaios onde se recolheram e definiram amostras de efluente bruto (Bruto) do sobrenadante (SBN) e do oxidado (Oxi) sendo a primeira referente ao efluente à entrada do tanque reator, sem qualquer tipo de tratamento, a segunda alusiva à amostra do efluente após adição de sulfato férrico e decantação e a terceira relativa à amostra do efluente após adição de peróxido de hidrogénio e depois de 1 hora, 2 horas e 3 horas de reação. No ensaio 1 a razão de Fe:H₂O₂ escolhida foi 1:1, no ensaio 2 foi escolhida a razão de 1:1,5 e para o ensaio 3 a razão escolhida foi de 1:0,5 (em tempos de dosagem dos reagentes). Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Valores obtidos dos parâmetros analisados para os diferentes ensaios.

	Amostra	CQO (mg O ₂ /L)	CBO ₅ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	CBO ₅ /CQO
Ensaio 1 (Fe:H₂O₂ = 1:1)	SBN E1 pH 3,5	2836	n.d.	80	n.d.
	Oxi E1 1H	732	n.d.	n.d.	n.d.
	Oxi E1 2H	670	248	n.d.	0,37
	Oxi E1 3H	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ensaio 2 (Fe:H₂O₂ = 1:1,5)	SBN E2 pH 4	2473	n.d.	47,5	n.d.
	SBN E2 pH 3,5	2345	n.d.	32,5	n.d.
	Oxi E2 1H	731	n.d.	n.d.	n.d.
	Oxi E2 2H	670	295	n.d.	0,44
	Oxi E2 3H	666	340	n.d.	0,51
Ensaio 3 (Fe:H₂O₂ = 1:0,5)	SBN E3 pH 3,5	1818	n.d.	27,5	n.d.
	Oxi E3 1H	1109	n.d.	n.d.	n.d.
	Oxi E3 2H	1149	n.d.	n.d.	n.d.
	Oxi E3 3H	1182	686	n.d.	0,58

n.d. – não definido

7.2 Ensaio Preliminares

O efluente vinícola é caracterizado por um pico de caudal e concentração muito inferiores ao longo do ano, quando comparados com o período de vindima. Este facto implica que as Estações de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) destinadas ao tratamento deste tipo de efluentes sejam dimensionadas para o período de pico de vindima, ficando assim sobredimensionadas para o resto do ano.

A técnica apresentada nesta tese, visa facilitar o dimensionamento de futuras ETARI's e permite nas já existentes, neste caso subdimensionadas, corrigir o problema da falta de eficácia de tratamento dos efluentes a tratar.

Como tal, antes de se proceder ao arranque deste piloto, foram realizados vários ensaios em laboratório, simulando o mesmo processo mas a uma escala mais pequena.

7.3 Influência das diferentes variáveis na coagulação e na reação de Fenton

7.3.1 Influência do pH na coagulação

Um dos parâmetros que mais influencia a reação de Fenton é o pH. A eficiência do processo de Fenton aumenta com a diminuição de pH mas esta diminuição também pode ter um efeito negativo, pois vai inibir a reação entre o ferro e o peróxido de hidrogénio, se o pH diminuir para valores inferiores a 3. Por outro lado, a subida de pH para valores próximos da neutralidade vai decompor o H_2O_2 mais rapidamente, produzindo oxigénio sem formar radicais hidroxilo, prejudicando desta forma o processo de degradação (Ramirez *et al.*, 2006).

A Figura 7.1 é representativa da influência do pH na remoção de CQO e SST.

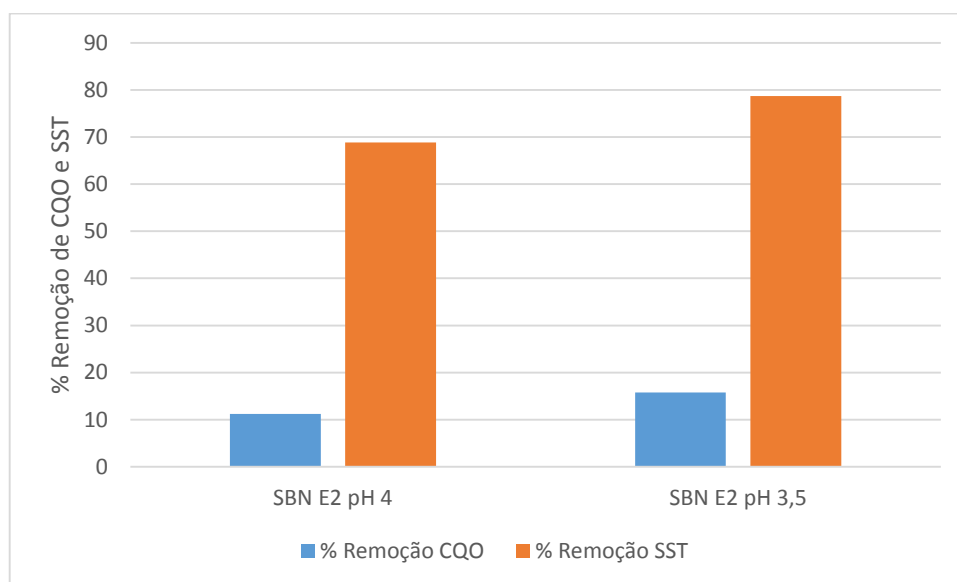


Figura 7.1 - Influência do pH na remoção de CQO e SST.

Como é sabido, o pH é um parâmetro fundamental quer na coagulação quer na oxidação. Como se pode observar na Figura 7.1 o pH tem influência numa coagulação eficiente, uma vez que existe uma subida da eficiência em cerca de 7% para pH diferentes. Sendo assim, pelos resultados apresentados podemos constatar que à medida que se diminui o pH aumenta a remoção de CQO e SST, com remoções de CQO de aproximadamente 11% para pH 4 e 17% para pH 3,5.

Este facto verifica-se porque o pH é diretamente proporcional à quantidade de sulfato férrico adicionado, pelo que existe maior teor de ferro para pH mais baixo.

Em relação aos SST, vemos que a eficiência a pH diferentes é alta (68% e 78% aproximadamente) uma vez que o ferro é função da SST, ou seja, quanto mais ferro adicionarmos, mais lamas se produzirão.

7.3.2 Influência do Ferro na coagulação

A formação de radicais hidroxilo não se verifica sem a presença de ferro, sendo este o catalisador para a reação de Fenton com H_2O_2 . Por outro lado, a presença de ferro promove uma diminuição natural do pH para valores de pH considerados como ótimos no processo de Fenton (entre 3 e 4), atuando também como um coagulante, i.e. criando lamas, que vão aumentar de peso e que podem ser posteriormente sedimentáveis e facilmente decantáveis.

Na figura seguinte, Figura 7.2, apresenta-se a evolução da CQO ($mg\ O_2/L$) ao longo dos vários ensaios.

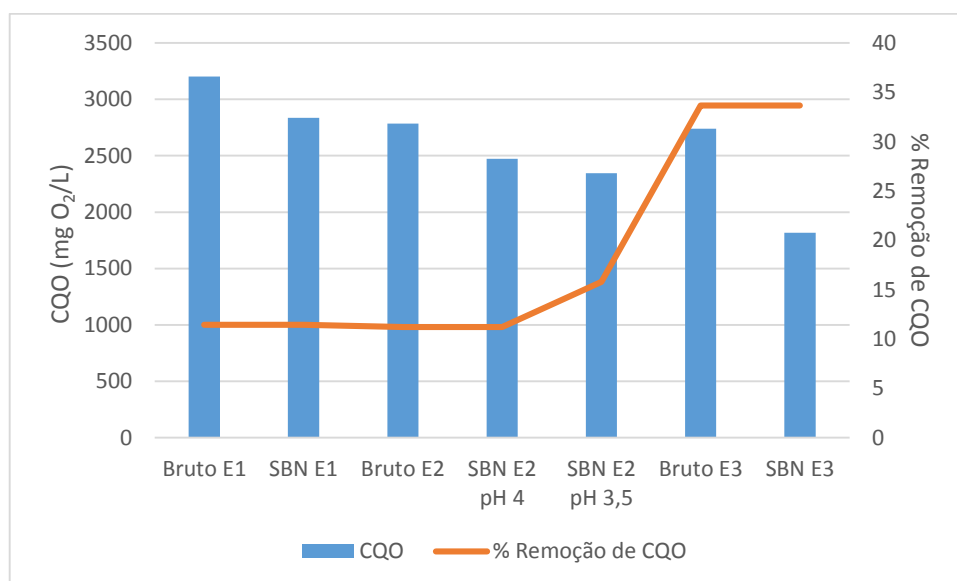


Figura 7.2 - Evolução da CQO ($mg\ O_2/L$) e percentagem removida para o estágio de coagulação inicial para os diferentes efluentes.

Pela análise dos resultados obtidos na Figura 7.2, verifica-se que a percentagem de remoção de CQO nos vários ensaios efetuados, aquando da adição de sulfato férrico, é baixa, nomeadamente cerca de 11% para o ensaio 1, 11,5% e 16% para o ensaio 2 (a pH diferentes) e 33% para o ensaio 3. Em relação ao ensaio 3, a percentagem de CQO removida é superior quando comparada com os restantes ensaios por causa da variabilidade do efluente. Isto acontece devido à sedimentação dos sólidos existentes no tanque de armazenamento. Como o passador encontra-se um pouco acima do fundo do tanque, ao retirar efluente para ensaio também se está a retirar SST. E como os SST e a CQO estão relacionados entre si, ao remover SST durante o tratamento também se está a remover CQO.

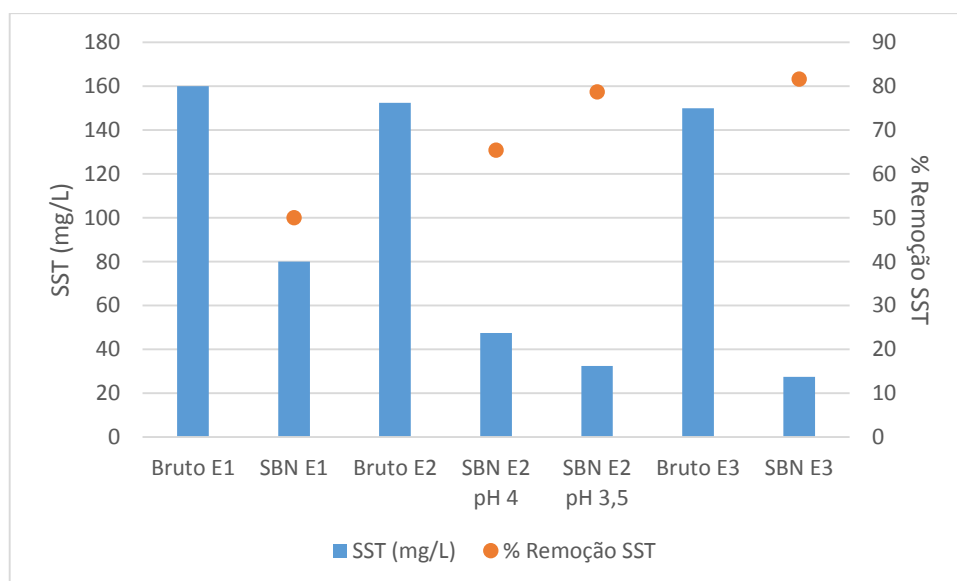


Figura 7.3 - Valor de SST (mg/L) antes e depois da adição de ferro.

Em relação à Figura 7.3 e sabendo que a quantidade de ferro adicionada ao efluente é inversamente proporcional ao pH constata-se que a eficiência na remoção de SST é mais baixa para um pH de 4 (ensaio 2) quando comparado com a eficiência na remoção de SST para um pH de 3,5 (do mesmo ensaio). Verifica-se, no ensaio 3, que houve uma melhor eficiência de remoção de SST.

7.3.3 Influência do peróxido de hidrogénio na reação de Fenton

A análise do efeito do peróxido de hidrogénio foi feita variando a concentração deste durante os diferentes ensaios e mantendo a quantidade de ferro ($\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:0,5, 1:1 \text{ e } 1:1,5$). Nos ensaios com razão de 1:1 e 1:1,5 verificou-se que após o período de reação ainda existia H_2O_2 em excesso no meio, dificultando assim a sua eliminação.

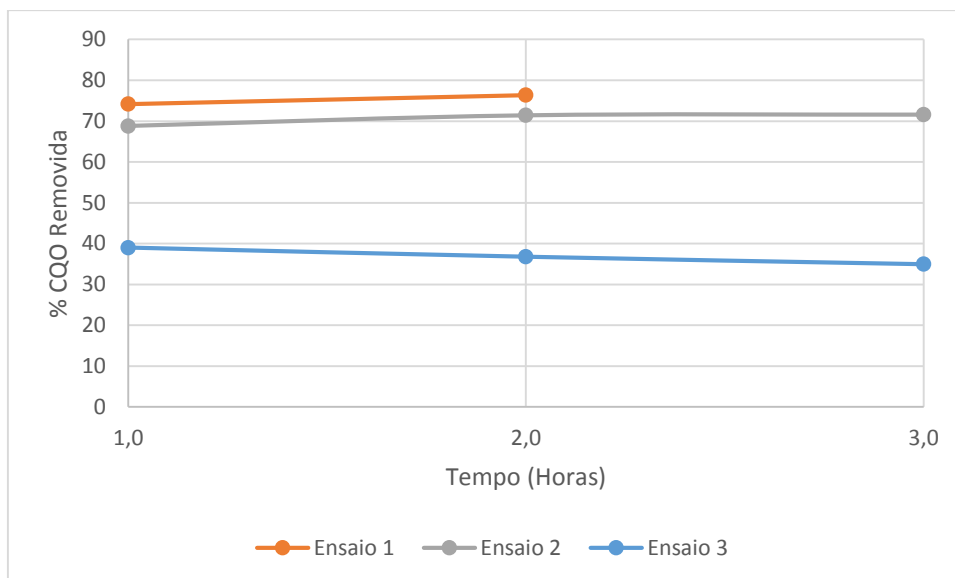


Figura 7.4 - Percentagem máxima da CQO removida em função do tempo (horas) e da dosagem de H_2O_2 para os três ensaios.

Na Figura 7.4, apresenta-se a percentagem máxima da CQO removida em função do tempo e da dosagem de peróxido de hidrogénio. Verifica-se que tempo ideal da reação é de aproximadamente 2 horas, o que demonstra uma percentagem elevada da CQO removida.

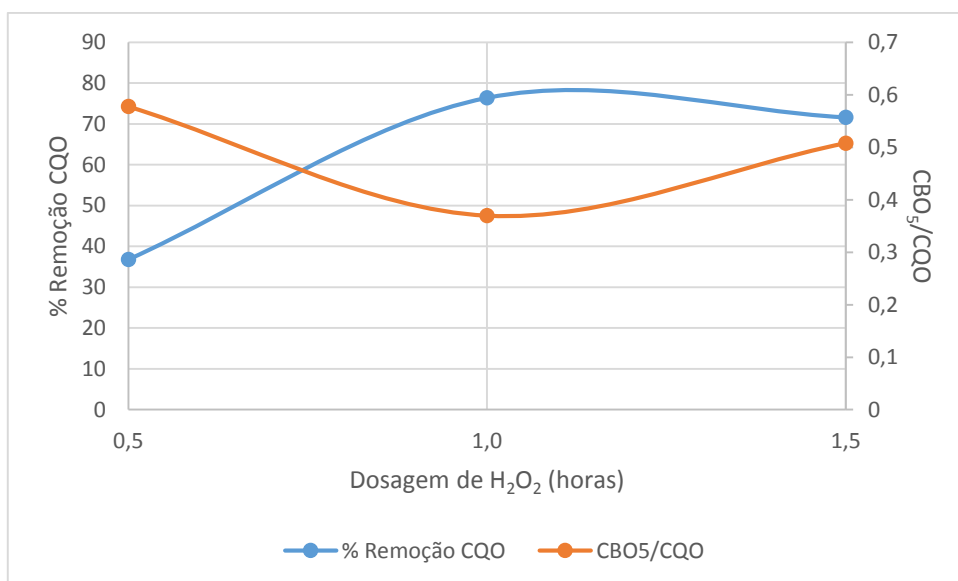


Figura 7.5 - Percentagem da CQO removida em função da dosagem de H_2O_2 e da biodegradabilidade para o tempo de duas horas de reação.

Através Figura 7.5 constata-se que a dosagem ideal de peróxido de hidrogénio é de aproximadamente 1:1 de ferro. Um aumento da concentração de peróxido de hidrogénio não vai aumentar a eficiência do processo, uma vez que ocorre o efeito de scavenger – uma série de reações competitivas com o processo de Fenton Homogéneo onde reagentes consomem produtos das reações anteriores – diminuindo a eficiência do processo. Relativamente à

biodegradabilidade, deduz-se que para o ensaio 3 houve uma oxidação total, traduzindo-se num valor de remoção de CQO baixo mas, por outro lado, num valor alto de biodegradabilidade. Para o ensaio 1 a biodegradabilidade é baixa, fruto de uma menor extensão da oxidação parcial, pois a diminuição da CQO é superior. De qualquer das formas o valor obtido encontra-se muito próximo dos valores aceitáveis para poder ser tratado por um sistema biológico.

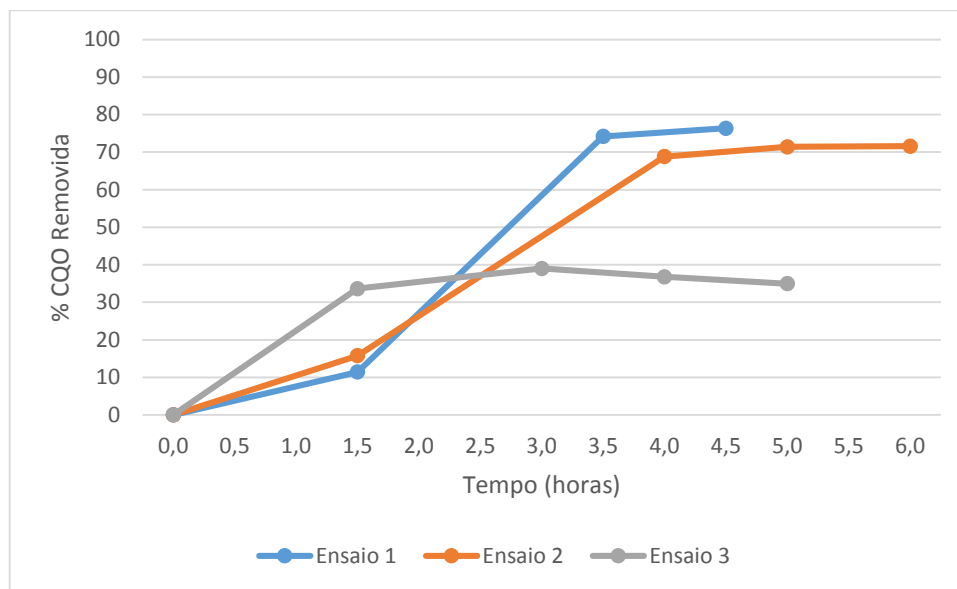


Figura 7.6 - Evolução da CQO (mg O₂/L) ao longo do tempo de reação para os três ensaios.

Na Figura 7.6 é possível verificar a eficiência deste processo no tratamento de efluentes com elevada CQO, uma vez que decorridas duas horas de reação (após a adição de peróxido de hidrogénio e para uma dosagem de 1:1 e 1:1,5) o valor da CQO desce para valores abaixo dos valores limite de emissão legislados para descarga de efluentes em colector municipal. Desta forma, pode-se usar este processo como um tratamento primário sendo de seguida o efluente descarregado em coletor sem necessitar de passar por um tratamento biológico.

7.3.4 Biodegradabilidade

Para avaliar a biodegradabilidade deste processo optou-se a razão CBO₅/CQO como indicador, pois um aumento da CBO₅ da água residual irá traduzir-se numa maior facilidade de biodegradação (Bressan *et al.*, 2004).

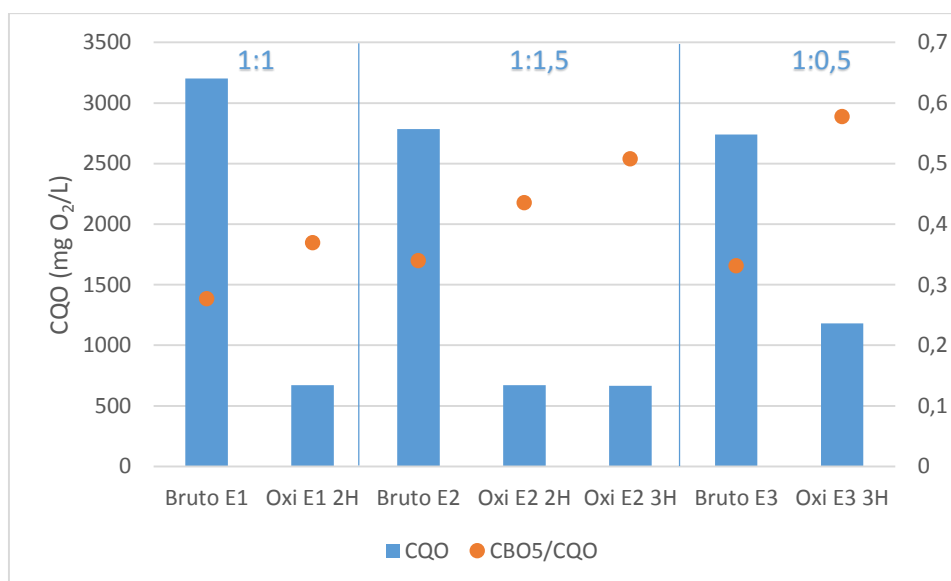


Figura 7.7 - Resultados obtidos para a CQO e Biodegradabilidade dos ensaios realizados.

Pela análise da Figura 7.7, verifica-se uma descida acentuada do valor da CQO nos três ensaios. Tal deve-se ao facto de os mesmos terem sido submetidos a um processo de otimização (filtração) de modo a remover o excesso de ferro ainda existente na amostra, aquando da sua neutralização. Deste modo é possível descarregar o efluente diretamente no coletor municipal sem necessitar de tratamento biológico prévio. A razão CBO₅/CQO que apresenta um valor médio de 0,5, representativa da biodegradabilidade, indica-nos que após a aplicação do processo de Fenton é possível alcançar uma eficiente depuração da água residual através de um processo biológico.

8. Conclusão

O presente trabalho foi desenvolvido para contribuir para a avaliação do tratamento de um efluente vinícola através da reação de Fenton a uma escala piloto, de forma a determinar as melhores condições de operação do mesmo.

Pela análise dos resultados obtidos conclui-se que a razão ideal ferro:peróxido de hidrogénio é de 1:1 pois é aquela que permite um tratamento mais eficiente. Obteve-se, neste caso uma remoção da CQO na ordem dos 76% após 120 minutos de reação.

Fez-se variar as condições operatórias, nomeadamente a concentração de peróxido de hidrogénio e de ferro no meio, que influenciam diretamente a eficiência do processo estudado. Isto deve-se ao efeito de “scavenger” onde a presença em excesso de qualquer um destes dois reagentes origina reações competitivas especialmente entre os radicais hidroxilo e as diferentes espécies de ferro presentes no efluente. Estes radicais vão reagir também com o peróxido de hidrogénio em excesso levando à formação de radicais hidroperóxido (menos reativos devido ao seu baixo potencial de oxidação) provocando uma diminuição na taxa de remoção da CQO. Se por um lado a eficiência da reação aumenta com a diminuição do pH, a um pH ótimo entre 3 e 4, a pH mais elevados ocorre a decomposição do peróxido de hidrogénio impossibilitando a formação de radicais hidroxilo e prejudicando o processo de degradação pretendido.

A realização deste trabalho permitiu concluir que a reação de Fenton Homogéneo com uma razão de 1:1 revela-se ideal na degradação rápida de efluentes vinícolas, podendo ser descarregados diretamente no coletor municipal sem necessitar de tratamento biológico.

Se, por outro lado, o objetivo final for tratar o efluente para posterior tratamento biológico, então a dosagem ideal deixaria de ser 1:1 e passaria a ser 1:0,5, pois é aquela que apresenta o maior valor de biodegradabilidade.

8.1 Sugestões de trabalho futuro

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- ✓ Tratamento e espessamento de lamas decantadas;
- ✓ Avaliação do tratamento biológico após o processo químico;
- ✓ Avaliação de custos;
- ✓ Otimização da concentração de peróxido de hidrogénio;
- ✓ Adição de um novo catalisador (Fe^{2+}) para melhorar a eficiência da remoção de lamas;
- ✓ Utilização de um filtro de areias de forma a melhorar a depuração do efluente.

9. Bibliografia

ALMEIDA, E. (2008). “Avaliação da Biodegradabilidade Aeróbia de Efluentes Vinícolas”. Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado.

BENITEZ, F. J., J. BELTRAN-HEREDIA, F. J. REAL, e J. L. ACERO (1999). “Enhancement of the ozonation of wine distillery wastewaters.” *Bioprocess Engineering*. 459-464.

BENITEZ, F. J., J. BELTRAN-HEREDIA, F. J. REAL, e J. L. ACERO (2000). “Wine vinasses treatment by ozone and an activated sludge system in continuous reactors.” *Bioprocess Engineering*. 149-154.

BERARDINO, S.; CAETANO, L. and CONVERTI, A. (2001) Characterization and Anaerobic Pre-Treatment of the Effluent from a Wine Cooperative. *Eng. Life Sci.*, 1: 127-131

BRESSAN, M.; LIBERATORE, L; D’ALESSANDRO, N; TONUCCI, L.; BELL, C.; RANALLI, G.; (2004) Improved Combined Chemical and Biological Treatments of Olive Oil Mill Wastewaters, *Journal Agriculture. Food Chemistry*, 52(5), 1228-1233.

CANLER, J-P., ALARY, G.; PERRET, J-M.; RACAULT, Y. (1998b). Traitment biologique aerobe par bassins des effluents vinicoles. *Ingénieries – EAT*, 16: 69-79

CANLER, J-P.; PERRET, J. et RACAULT, Y. (1998a) Traitement biologique aerobe par bassins en série des effluents vinicoles. In *Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles*. Bordeaux (France), CEMAGREF (Ed.) 178-188

COETZEE, G., L MALANDRA, GM WOLFAARDT, e M VILJOEN-BLOOM. (2004) “Dynamics of a microbial biofilm in a rotating biological contactor for the treatment of winery effluent.” *Water SA*. 407-412.

Clube do Vinho. Disponível em: <http://www.clubedovinho.pt/>, acedido em setembro de 2014.

DAFFONCHIO, D; M.COLOMBO, G; ORIGGI, C.; SORLILI, V. e ANDREONI (1998) Anaerobic digestion of winery wastewaters derived from diferent wine making processes. *J. Environ. Sci. Heath*, 33 (8): 1753-1770

DANTAS, T.L.P.. (2005). Decomposição de Peróxido de Hidrogénio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente de Fenton Modificado. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis

ESPLUGAS, S., CONTRERAS, S., OLLIS D.F. (2004) Engineering Aspects of the Integration of Chemical and biological Oxidation: Simple Mechanistic Models of Oxidation treatment. *Journal of Environmental Engineering*. 130 (9): 967-974.

FUMI, M.D., G PARODI, E. PARODI, e A. SILVA. (1995) "Optimization of long-term activated-sludge treatment of winery wastewater." *Bioresource Techonology*. 45-51.

IVV - Instituto da Vinha e do Vinho, I.P. Disponível em: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/home.html>, acedido em setembro de 2014.

IVDP - Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto. Disponível em: <http://www.ivdp.pt/>, acedido em setembro de 2014.

JOURJON, F.; RACAULT, Y. et ROCHARD, J. (2001). *Effuents vinicoles: gestion et traitments*. Editions Féret, Bordéus (França). 240

MANGKOEDIHARDJO, S. (2006). "Biodegradability improvement of industrial wastewater using hyacinth." *Journal of Applied Sciences*. 1409-1414.

MANO, António Pedro. (2005) *Coagulação-Floculação-Decantação*. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Almada, Portugal

MELAMANE, X. L., P. J. Strong, e J. E. Burguess (2007). *Treatment of Wine Destillary Wastewater: A Review with Emphasis on Anaerobic Membrane Reactors*. *South Africa Journal Enologic Viticulture*. 25-36

METCALF & EDDY (2003) *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*. Revised by George Tchobanoglous, Frankin L. Burton and H- David Stensel. 4th ed. New York, McGraw-Hill (ed), 1819

MOLETTA, R. (2005) Winery and Distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Science & Technology*. 137-144

MORAIS, M., et OLIVEIRA, J. (1994). "Reduction of pollution from wine distilleries by the A-B process". *Actes du congress international sur le Traitement des Effluents Vinicoles*. Narbonne-Epernay (France), CEMAGREF (Éd.). 73-78

MULLER, D. (1998a). "Treatment of winery wastewater using an UASB process: capability and efficiency" *Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles*. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.). 227-234

MULLER, D. (1998b). De la science au client: le projet okovin. In *Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles*. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.). 318-323

NAJAFPOUR, G.; YIENG, A. H., YOUNESI, H., ZINATIZADEH, A. (2005). Effect of organic loading on performance of rotating biological contactors using Palm Oil Mill effluents. *Process Biochemistry*. 2879-2884

OIV - Organização Internacional da Vinha e do Vinho. Disponível em: <http://www.oiv.int/oiv/cms/index>, acedido em setembro de 2014.

Papo de Vinho. Disponível em: <http://www.papodevinho.com/>, acedido em setembro de 2014.

PEYNAUD, E. (1981). "Conhecer e trabalhar Vinho". Biblioteca Agrícola de Litexa. Lisboa.

PIRRA, António José Duque (2005). "Caracterização e Tratamento de Efluentes Vinícolas da Região Demarcada do Douro." Tese de Doutoramento. Vila Real, Trás-os-Montes: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

ROCHARD, J. et VIAUD, M. (2000). "Les filières d'épuration des effluents vinicoles". Groupe Technique-effluents vinicoles, Institut Technique du Vin. France. 86

RODRIGUES, A.; MOREIRA, P.; OLIVEIRA, J.; MELO, L. E BRITO, A. (2004). Tratamento de efluentes líquidos na indústria alimentar: o caso dos sectores vinícola e cervejeiro. In 2.º Seminário de Engenharia Ambiental e dos Recursos Naturais: novos desafios para o século XXI. UTAD, Vila Real, Portugal.

RODRIGUES, A. C., OLIVEIRA, J.M., OLIVEIRA, J.A., PEIXOTO, J., NOGUEIRA, R., BRITO, A.G.. (2006) "Tratamento de Efluentes Vitivinícolas: um caso de estudo na Região dos Vinhos Verdes". Gestão e tratamento de águas. Escola de Engenharia da Universidade do Minho.

VIEIRA, R.. (2009) "Contribuição para o Estudo do Tratamento de Efluentes da Indústria Vinícola". Universidade Nova de Lisboa. Tese de Mestrado.

Anexos

Anexo I – Fotografias do Piloto Industrial



Anexo I.1 - Quadro de Controle.



Anexo I.2 - Tanques de armazenamento.



Anexo I.3 - Tanque reator



Anexo I.4 - Bombas doseadoras.



Anexo I.5 - Tanque SBR.



Anexo I.6 - Tanque de Lamas.



Anexo I.7 - Agitador do tanque de lamas.



Anexo I.8 - Agitador do tanque reator.



Anexo I.9 - Controlador de pH e bombas doseadoras.



Anexo I.10 - Piloto Industrial.

Anexo II – Amostras do efluente bruto, sobrenadante (SBN) após adição de sulfato férrico e oxidado (Oxi) após 3 horas de tratamento



Anexo II.1 - Efluente Bruto.



Anexo II.2 - Sobrenadante.



Anexo II.3 - Oxidado após 3 horas de tratamento.